

Kémiai Közlemények

64

kötet

1-2

Főszerkesztő
Hardy Gyula

Akadémiai Kiadó, Budapest 1985

KEKOAS 64 (1-2) 1-228 (1985)

KÉMIAI KÖZLEMÉNYEK

A MAGYAR TUDOMÁNYOS AKADÉMIA
KÉMIAI TUDOMÁNYOK OSZTÁLYÁNAK FOLYÓIRATA

64. KÖTET 1—2. SZÁM

Főszerkesztő:

BECK MIHÁLY

Szerkesztő:

CSÁKVÁRI BÉLA

A szerkesztő bizottság tagjai:

HARDY GYULA, HOLLÓ JÁNOS, LENGYEL BÉLA,
PUNGOR ERNŐ, SCHAY GÉZA, SZABÓ ZOLTÁN,
SZÁNTAY CSABA, TUDÓS FERENC

A Kémiai Közlemények változó terjedelmű füzetekben jelenik meg. Egy kötet általában két füzetből áll. Évente két kötet kerül kiadásra.

A folyóiratban a Magyar Tudományos Akadémia Kémiai Tudományok Osztályán, bizottságaiban és munkabizottságaiban, ill. akadémiai rendezvényeken elhangzott kémiai előadások, továbbá egy-egy tudományág újabb eredményeit kritikailag összefoglaló közlemények kerülnek közlésre.

A kéziratokat a 48. kötet 277—278. oldalán közölt Tájékoztató szerint elkészítve, valamint 5—15 soros magyar és angol nyelvű összefoglalással ellátva CSÁKVÁRI BÉLA, 1088 Budapest, Múzeum körút 6—8 címre kell beküldeni.

A Kémiai Közlemények előfizetési ára kötetenként 90 forint. Belföldi megrendelések az Akadémiai Kiadó (1363 Budapest, Alkotmány u. 21. Pénzforgalmi jelzőszám: 215—11488), külföldi megrendelések a KULTURA Külkereskedelmi Vállalat (1389 Budapest, Fő utca 32. Pénzforgalmi jelzőszám: 218—10990) útján eszközölhetők.

SZÉKFOGLALÓ ELŐADÁS

ANTIMETABOLITOK, ANTITEMPLÁTOK, DUÁLIS ANTAGONISTÁK:
A DNS SZINTÉZIS SZELEKTÍV GÁTLÁSA A RÁK KEMOTERÁPIÁJÁBAN*

BÁRDOS TAMÁS
az MTA tiszteleti tagja

(State University of New York at Buffalo, New York 14260, USA)

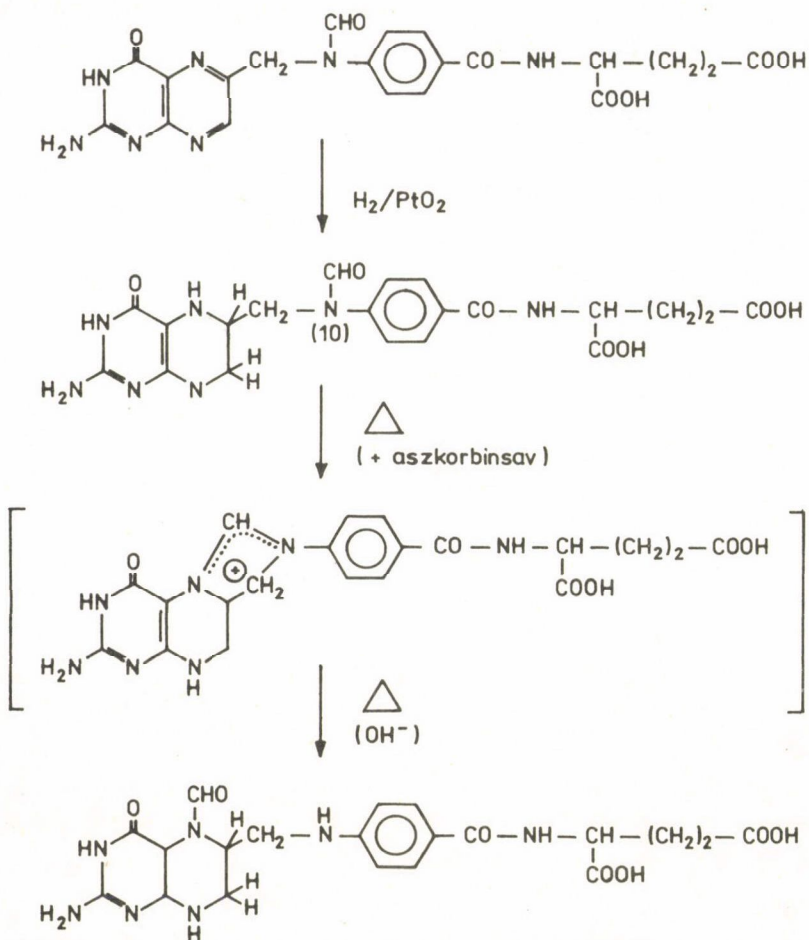
Ez a közlemény lényegében az 1983. szeptember 14-én tartott akadémiai székfoglaló előadásom szövegét képviseli. Ezért az eredeti beszéd hangjának és gondolatmenetének megfelelően kissé szubjektív stílusban, időbeli sorrendben ismertetni a saját tudományos munkásságom irányvonalait anélkül, hogy megkísérelné összefoglalni és kiértékelni a mások által követett különböző irányokat és elért eredményeket a rák gyógyítása terén. Ez utóbbi, nagyobb perspektívájú (bár kevésbé egyéni) téma nem fért volna el egy beszéd keretében. Ezért, nem pedig szerénytelenségből, e cikkben, mint ahogy beszédemben tettem, Voltaire Candide-ját követve a saját kertem művelésénél maradok.

Ott kezdem, hogy 1948 végén frissen szerzett szerves kémiai doktorátussal a texasi egyetem Biokémiai Intézetébe kerültem mint kutató. A 40-es évek a B-vitaminok és a metabolikus összefüggések kutatásának nagy évtizede volt a biokémiában, és a Roger Williams által alapított Biokémiai Intézet Austinban e téren az élvonalban haladt [1]. Maga Williams a pantothénsav felfedezője, Esmond Snell a pyridoxál, Lester Reed a liponsav és William Shive a metabolikus összefüggéseket kutató gátlás-analízis terén végeztek úttörő munkát. Az utóbbiakhoz antimetabolitokat használtak, azaz a vitaminokhoz vagy a bioszintézis intermediéreihez szerkezetileg rendkívül hasonló szintetikus vegyületeket, amelyek hasonlóságuk miatt képesek elfoglalni az illető természetes metabolitok speciális kötődési helyét az enzimeken, de a szükséges biokémiai reakciót vagy reakciósorozatot véghez vinni nem tudják. Ennek következtében az

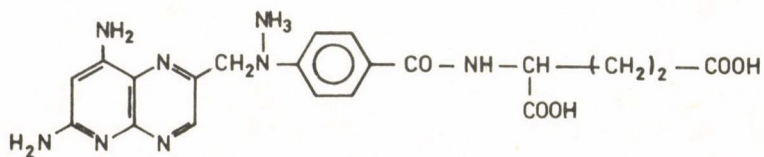
*Bárdos Tamás, az MTA tiszteleti tagja székfoglaló előadása (1983. szeptember 14.).

antimetabolitok szelektíven gátolják a hozzájuk szerkezetileg hasonló természetes metabolitok működését, ami viszont a sejtek növekedésének, ill. szaporodásának gátlásában nyilvánul meg. Egy-egy antimetabolit gátló hatása nemcsak a hozzá tartozó metabolittal, hanem az utóbbinak sejtbeli anyagcseré termékeivel is visszafordítható; az ilyen visszafordító hatások kinetikai analízise lehetővé teszi a különböző bioszintetikus folyamatok vizsgálatát a sejtekben [1-3].

Miközben Shive-val dolgoztam, egy ilyen gátlás-analízis vezetett minket a folinsav felfedezésére [4-8]. Ugyanis azt találtuk, hogy egy szintetikus folsav-származék gátló hatását sejt kultúrákban magával folsavval nem, de részben timidinnel, legjobban pedig egy májkivonattal lehetett visszafordítani. A májkivonat hatóanyagának izolálása közben a koncentrátumok fluoreszkálása és sajátságos ultraibolya spektruma azt a gyanút keltette, hogy talán a folsavnak egy redukciós származékáról volt szó. Mielőtt a hatóanyag megtisztítását befejeztem volna, úgy gondoltam, megpróbálom szintetikusán előállítani. Szerencsére nem folsavból, hanem annak N^{10} -formilezett származékából indultam ki, és katalitikus hidrogénezés után aszkorbin-sav jelenlétében melegítettem az oldatot [6]. E művelet tulajdonképpeni okára most nem térek ki, de ennek volt köszönhető, hogy a formilcsoport átrendeződött az N^{10} -ról az N^5 pozícióba (1. ábra), és a kapott termék azonosnak bizonyult a máj természetes hatóanyagával, amely a folsav-antagonista gátló hatását tökéletesen visszafordította, és egyúttal a Saubert-Lichék által akkoriban posztulált "citrovorum faktort" is helyettesíteni tudta [5, 8]. Ez a vegyület, amelyet Williams javaslatára folinic acid-nek (folinsavnak) neveztünk el, de Leukovorin vagy "citrovorum faktor" néven is ismeretes, első példája volt a fontos tetrahidrofolsav származékoknak. Ma már jól tudjuk, hogy a folsav összes biokémiai aktív ko-faktor vagy ko-enzim formái a tetrahidrofolsavból vezethetők le, amelynek elkezdéséhez és ciklikus regenerálásához az ún. dihidrofolsav-reduktáz enzim elengedhetetlenül szükséges a sejtekben. A legtöbb folsav-antagonista ezt a reduktáz enzimet gátolja, és ezért a gátló hatásuk folinsavval fordítható vissza, amely már a tetrahidro-forma lévén, a reduktáz szükségességét kikapcsolja. Ez vonatkozik a legrégebb és ma is legfontosabb rák-ellenes antimetabolitra, methotrexátra is (2. ábra), amelynek hatásosságát a fehérvérűség kezelésében Sidney Farber a harvardi egyetem gyermek-kórházában éppen akkoriban fedezte fel, amikor mi Texasban annak természetes ellenszerén, a folinsavon dolgoztunk. Mégis több mint 25 év telt el



1. ábra. A folinsav szintézise

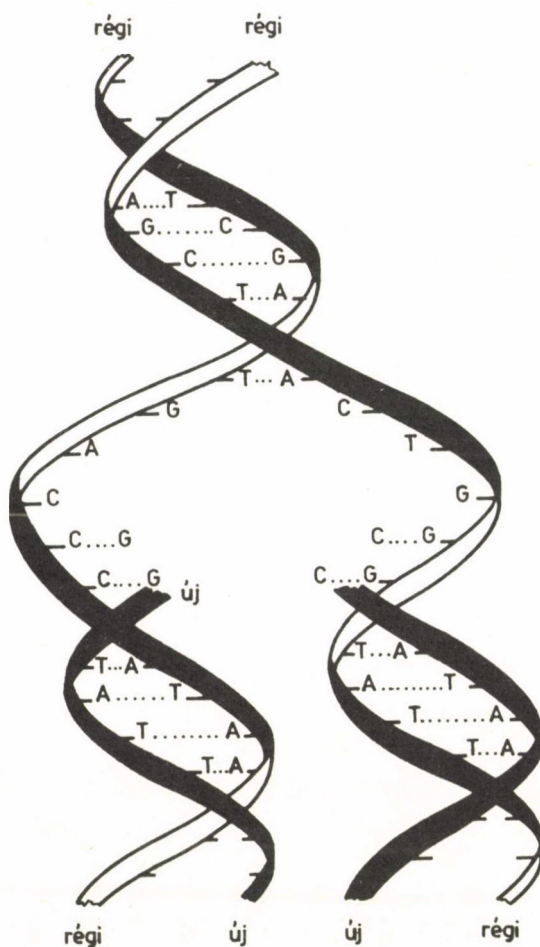


2. ábra. A methotrexát struktúrája

ezután, amikor sor került ennek a két szorosan összetartozó, bár egymással ellentétes gyógyszernek együttes alkalmazásán alapuló ún. "rescue-therapy"-ra, amely ma a "solid" daganatos rák-betegségek kemoterápiájának egyik leghatásosabb módszere.

Kissé bővebben foglalkoztam ezzel a régi munkával, mert későbbi rákellenes kutatómunkám alapjai ebből származtak. Mint említettem, nemcsak a folinsav (illetőleg az azt tartalmazó májkivonat), hanem a timidin is, amely a DNS (dezoxiribonukleinsav) komponense, képes volt, legalább részben visszafordítani az általunk használt antifól gátló hatását. Ez a megfigyelés azt jelezte, hogy az antifólok biológiai hatása, tehát a methotrexát leukémia ellenes hatása is, a DNS szintézisének gátlásával függhet össze. Megjegyzem, hogy akkoriban, a Watson-Crick kettős-hélix modellje előtti években, a DNS alapvető biológiai jelentősége még csak homályosan kezdett kibontakozni. De az a sajátos tény, hogy a DNS összetétele és mennyisége ugyanazon organizmus minden sejtjében azonos és változatlan, és hogy a DNS csak a sejt osztódása előtt szintetizálódik (diploid sejt esetében megduplázódik) - tehát, hogy a DNS szintézis arányos a sejtek szaporodásával, ez a tény már eléggé világosan kitűnt az irodalomból az ötvenes évek elején. Én akkoriban már Chicagóban az Armour gyár laboratóriumában dolgozván, beírtam a jegyzőkönyvembe, hogy a "a rák kemoterápiája a DNS szintézisének szelektív gátlásával érhető el". Ennek megvalósítására két utat láttam akkor, és ezek lényegileg ma is érvényesek: 1. Az egyik, olyan antimetabolitok kombinációs alkalmazása, amelyek a DNS szintézisének különböző lépéseit specifikusan gátolják. Ebben a rákos sejt elleni szelektivitás egyrészt a kombináció összetételén, másrészt egyes antimetabolitoknak a rákos sejt által való preferenciális felvételén alapulna. 2. A másik út, a normális állati sejtekben feltehetőleg jelen levő sejtosztódást-szabályozó természetes hatóanyagok izolálásán keresztül vezetne. Én magam mindkét úton csaknem egyszerre indultam el, de a másodikat idő előtt abba kellett hagynom [9].

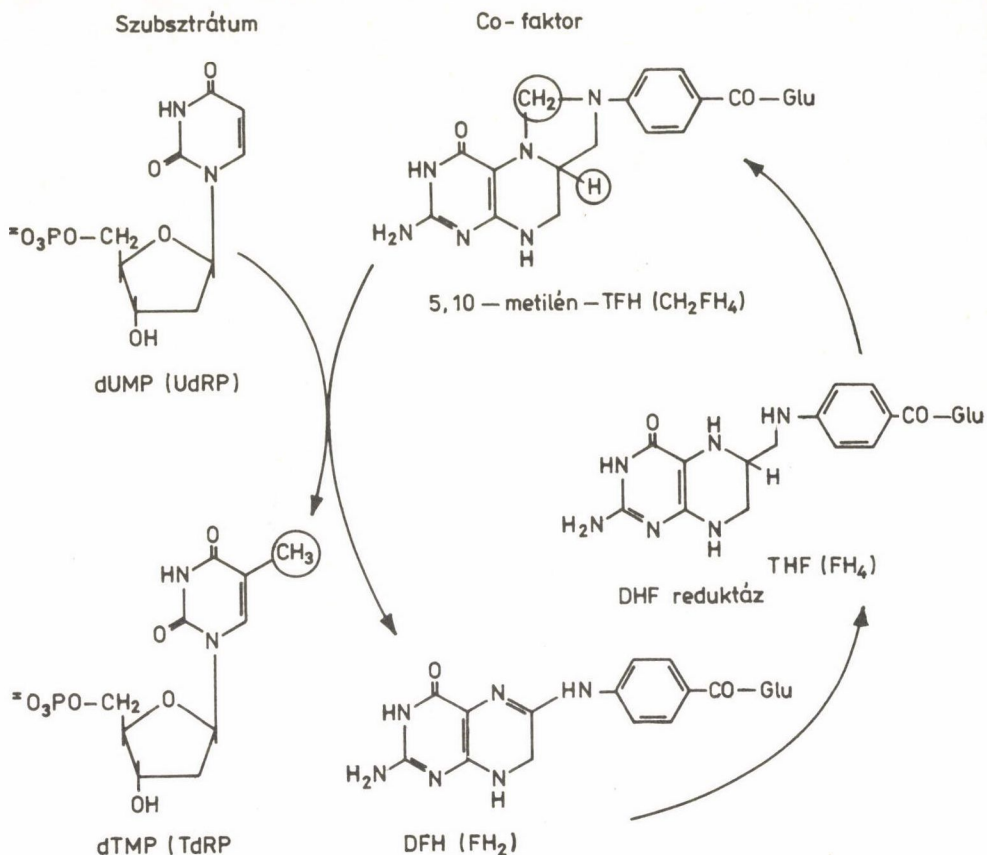
A 3. ábra erősen leegyszerűsített formában ábrázolja a DNS replikációját. Mint látjuk, a DNS "kettős-hélix"-je szétválik, és mindkét lánc külön-külön templátként irányítja a nukleotid-komponensek beépülésének sorrendjét az újonnan keletkező komplementáris láncokba. Mint tudjuk, a sejt minden átöröklődő tulajdonságát, tehát a rákos potenciált is, a DNS-ben foglalt gének szabják meg, amelyek mind kizárólag ugyanazt a négy alap-nukleotidot tartalmazzák, és csak az utóbbiak sorrendjében, szekvenciájában különböznek egymástól. A négy alap-nukleotid közül a timidin-foszfát (T) az



3. ábra. A DNS replikációja

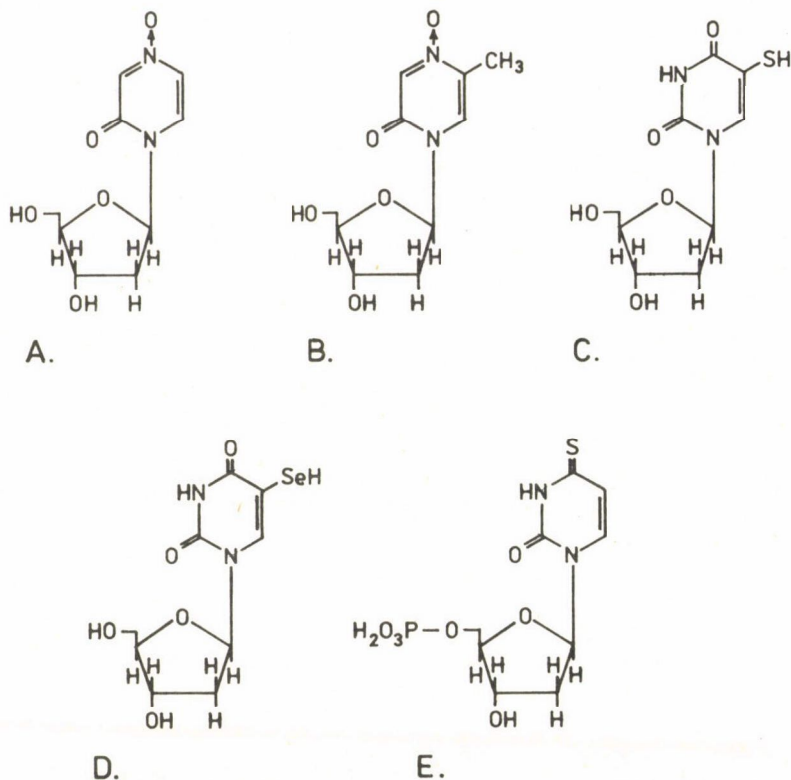
egyetlen, amelynek bázisa csak a DNS-ben fordul elő, az RNS-ben nem. Ezért a timidin analógok nagyobb szelektivitást látszottak nyújtani a DNS-szintézis gátlása irányában, mint a másik három nukleotid komponens antimetabolitjai.

A timidin-5'-foszfát (timidilát) szintézisének kulcs-reakcióját a 4. ábra mutatja. A timidilát-szintetáz enzim ko-faktora, 5,10-metilén-tetrahidrofólsav, átad egy metil-csoportot a dezoxuridilát szubsztrátnak - a termék timidilát és dihidrofólsav, ez utóbbinak a regenerálódását a fent



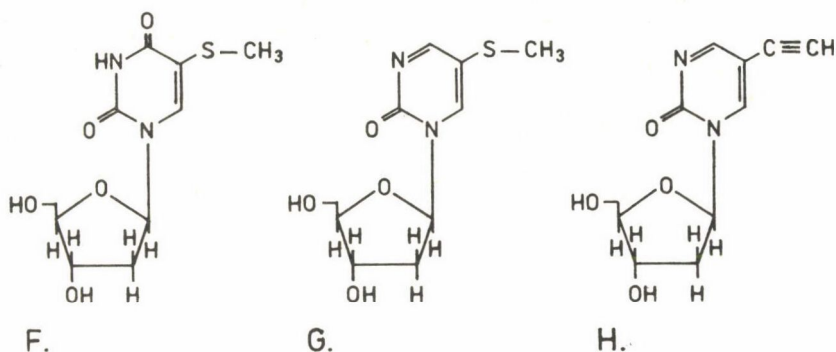
4. ábra. Timidilát szintézise

említett reduktaáz végzi. Maga a timidilát szintetáz akár a nukleozid szubsztrát, akár a ko-faktor antimetabolitjaival gátolható, de a ciklikus folyamathoz szükséges reduktaáz enzimet az ismert antifolok is megakadályozzák. Szerves kémiai vonatkozásban tehát nukleozidok és pteridinek szintézisére volt szükség; ezért az én laboratóriumomban, akkor már a buffalói egyetemen, kémiai munkánk egy jelentős része erre a két vegyületcsoportra és ezek izoszterjeire irányult egészen a 70-es évek közepéig. Sőt, noha kisebb mértékben, még azután is, egészen a mai napig tevékenyek maradtunk ezeken a területeken. Egy egész sereg új nukleozidot és nukleotidot szintetizáltunk, sok esetben új, vagy javított, stereoszelektív módszerrel [10-34]. Különösen az 5. ábrán mutatott dezoxiribozidok (ill. azok 5'-fosz-



5. ábra. Nukleozid analógok I

fátjai) voltak a timidilát szintetáz aktív inhibitorai (vagy, az 5-ös helyzetben szubsztituálatlan analógok esetében, "lethal" azaz "halálos" szubsztrátjai). Az itt látható 2-pirazinon-N-oxid-nukleozidok a 2'-dezoxiuridin, ill. a timidin izoszterjei; (A) = rendkívül aktív antibaktériális ágens, de inaktív az L1210 leukémia sejtek ellen [21], míg 5-metil-származéka, (B), nagyon aktív antileukemia (L1210) ágens, de hatástalan antibaktériális szer [22]. A bőrrák ellen hatásos [20] 5-merkaptodezoxiuridin (C) [10, 14, 19, 24] és az 5-szelenium származék (D) [29] a leghatásosabb timidilát-szintetáz inhibitorok közé tartoznak, míg a 4-tio-analógot (E) [23] ugyanez az enzim szubsztrátként használja, és csak az ebből származó metabolikus termékek lesznek gátló hatásúak; (E) tehát a "halálos" szubsztrát egy példája. Az 5-merkaptó- és szeleno-vegyületeknek jellegzetes tulajdonsága, hogy vizes oldatban gyorsan oxidálódnak [12], de a sejtben újra re-



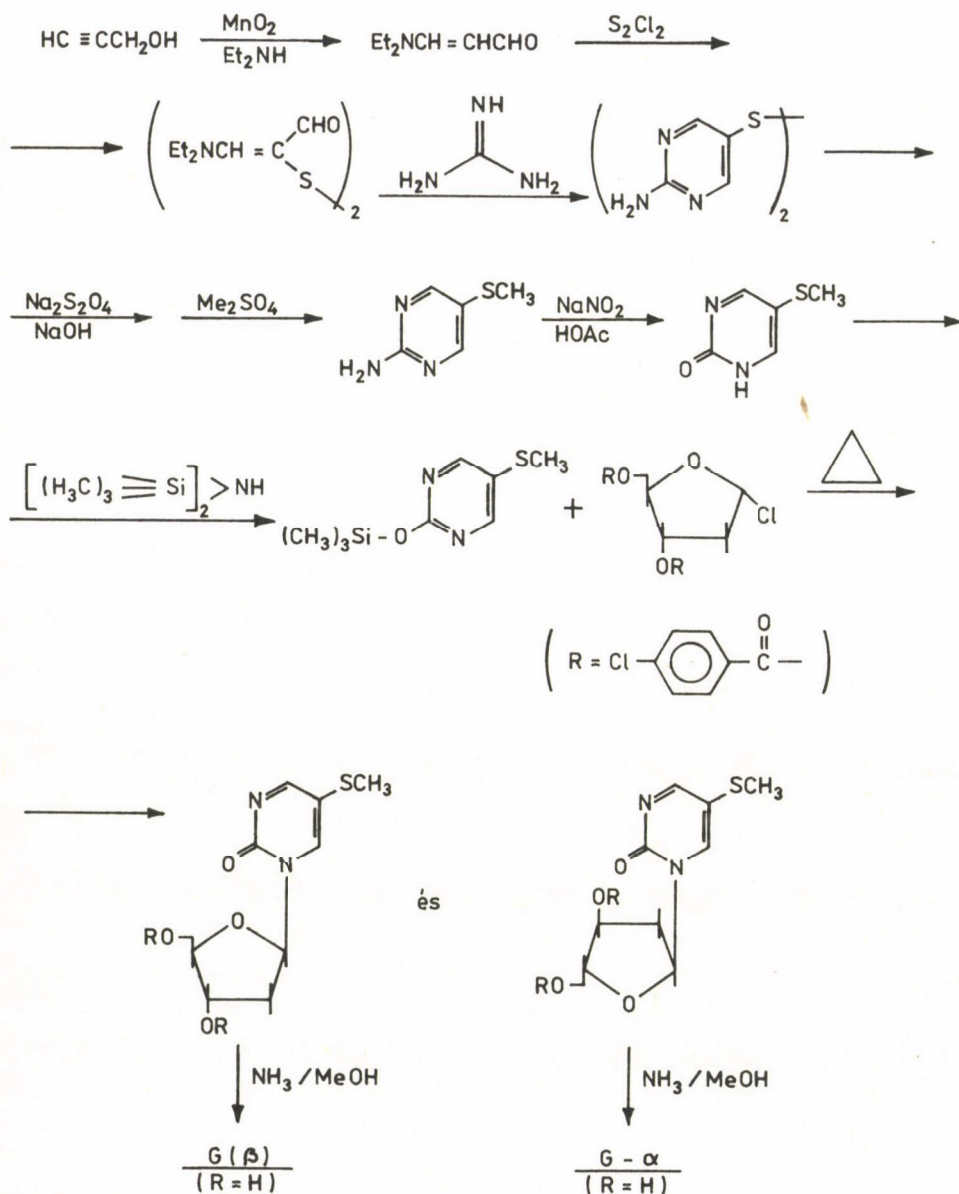
6. ábra. Nukleozid analógok II

dukálódnak; csak a redukált forma képes enzimatikusan foszforilálódni [14, 19], ami pedig az aktivitáshoz feltétlenül szükséges. Ez a körülmény némi szelektivitásra vezet a redukálóból atmoszférájú rákos sejtekkel szemben.

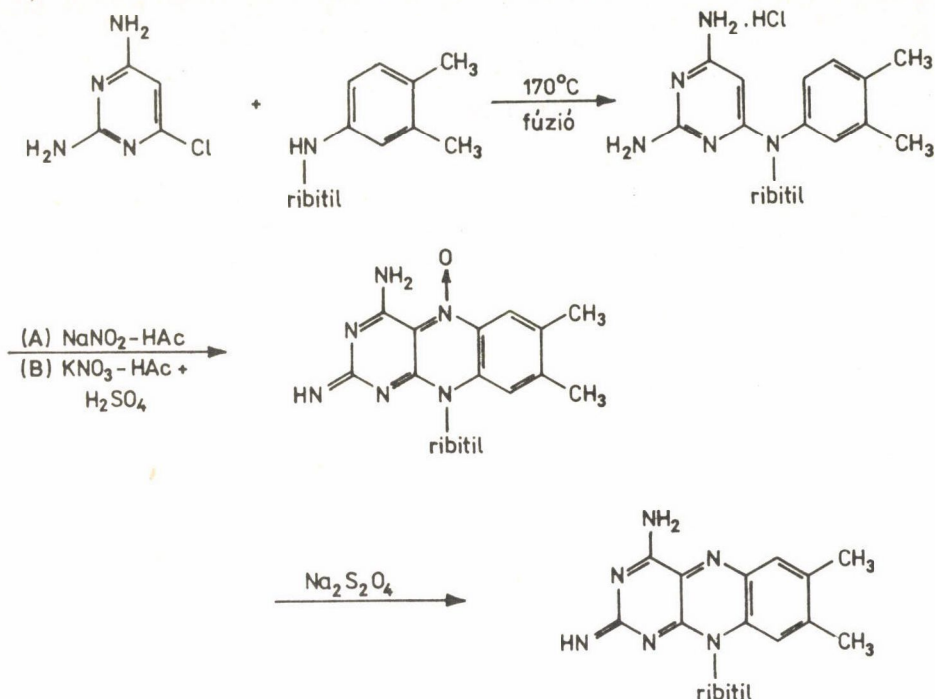
A 6. ábrán mutatott nukleozidok megkerülik a timidin szintetázt, és, foszforilálódás után, egyenesen beépülnek a DNS-be - azaz szerencsére, csak a herpes vírusok DNS-ébe. Ezek a vegyületek tehát a herpes simplex vírus 2. típusa ellen indított legújabbkori kereszteshadjáratban tarthatnak számot némi érdeklődésre. Példaképpen a G-vel jelzett nukleozid szintézisét mutatom be a 7. ábrán.

Sajnos, a folinsavat gátló pteridinek [35-43] és analóg flavinok szintézise terén folytatott többirányú munkánkról nincs idő beszámolni. Csak a riboflavin amino-analógjának szintézisét, amit sok próbálkozás után pár évvel ezelőtt valósítottunk meg [40], mutatom be a 8. ábrán, pusztán sematikusan.

Mint a bevezetőben már jeleztem, ezeknek az antimetabolitoknak kombinációs alkalmazását tekintettem eleve szükségesnek ahhoz, hogy a rákos sejtekkel szemben szelektivitást érhünk el. Minthogy a DNS szintézis egyes kulcsreakciói lényegében azonosak a neoplasztikus és a normális sejtekben, de kvantitatív szempontból különbözők, elvben lehetséges kell hogy legyen az antimetabolit kombinációk összetételét a rákos sejtek DNS szintézisének sajátos sémájához szabni. Amikor mi ezt 1959-ben proponáltuk, és ki is mutattuk a Natureben megjelent cikkünkben (a merkaptouracil és fluorouracil



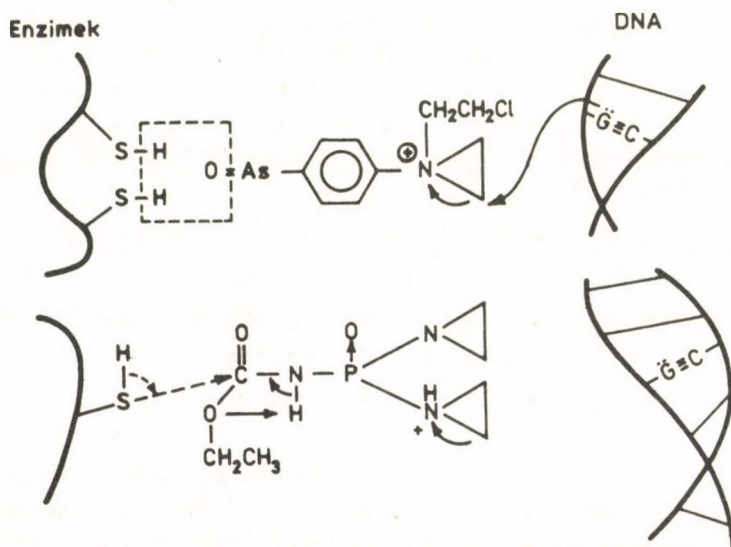
7. ábra. 1-(2-deoxi- β -D-ribofuranozil)-5-(metilmerkpto)-2-pirimidon (G) és α -anomerének szintézise



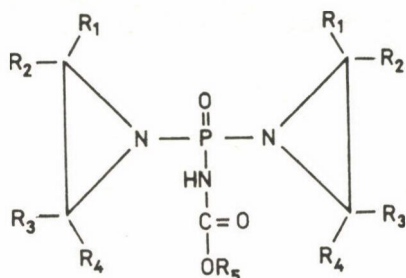
8. ábra. Az aminoriboflavin szintézise

kombinációk esetében) [44], ez a közlemény csak szűk körben keltett visszhangot, mert a kombinációs terápia elve és alkalmazása a rák kezelése terén akkor még egészen népszerűtlen volt. Azóta, teljesen empirikus úton, a klinikai rákkezelő orvosok is eljutottak a kombinációs terápia alkalmazásához, méghozzá nagy sikerrel, előbb a fehérvérűség kezelésében, sőt a legutóbbi években a "solid" daganatok gyógyítása terén is. Ma már nyilvánvaló, hogy a rák gyógyítása csak kombinációs terápiával érhető el. Részben azért is, hogy a kombinációs terápiával szemben akkoriban tapasztalt ellenállást át-hidaljuk, de főképpen a kombinációban alkalmazandó gyógyszerek hatásának szinkronizálása céljából, ugyancsak 1959-ben, egy második Nature-cikkben a "duális antagonista" konceptust vezettük be [45]. (Ez a közlemény határozottan több érdeklődést keltett.) Ennek lényege az, hogy két (vagy több) szinergiásan ható kemoterapeutikum hatásához szükséges szerkezeti elemek egyetlen molekulába való beépítésével kiküszöbölhetjük azokat a sokszor nagyon lényeges farmakokinetikai különbségeket, amelyek a két gyógyszer külön alkalmazásakor gyöngíténék vagy semlegesíténék azt a hatásfokozást, amely

egy metabolikus reakciósorozatnak több ponton való szimultán gátlásával elérhető volna. A duális antagonisták, ezen az általános érvényű szinkronizáló hatáson kívül, bizonyos esetekben még azt az előnyt is nyújthatják, hogy a hatásosabb, de gyakran kevésbé szelektív ágens a "sziámi ikerként" kovalens kötéssel hozzákapszolt, szelektívebben lokalizálódó komponens jóvoltából olyan koncentrációban érheti el a DNS szintézis, vagy a prekursorok szintézisének helyét a ráksejtekben, ami külön gyógyszerként csak toxikus dózis esetén volna lehetséges. A 9. ábrán sematikusán mutatott kétféle duális antagonisták esetében az alkiláló nitrogén-mustár, ill. aziridin-csoport, magával a DNS-templáttal reagál, míg az arzén-oxid [46], ill. uretán komponens a DNS szintézisében részt vevő enzimek egyikét gátolja. Az első hatásos duális antagonisták, amelyeket rákos betegeken is kipróbáltak, a 10. ábrán látható bis(aziridinil)foszfinil-karbamátok, AB-100 (I) és AB-103 (II), amelyekben 2 alkilező etilénimin-csoport kapcsolódik foszfor-oxid gyökön keresztül uretánhoz, ill. benzil-karbamáthoz. Ezt a struktúrát azért konstruáltuk, mert egy korábbi közlemény szerint az uretán szinergikusan fokozza az alkilező szerek hatását a rák ellen [47]. AB-100 és AB-103 csakhogyan hatásosnak bizonyultak többféle neoplázia ellen, de éppen olyan hematológiai toxicitást is mutattak, mint más etilénimin típusú alkiláló szerek, pl. a már használatban levő Thio-TEPA [48-52]. Ezért, hogy az alkiláló



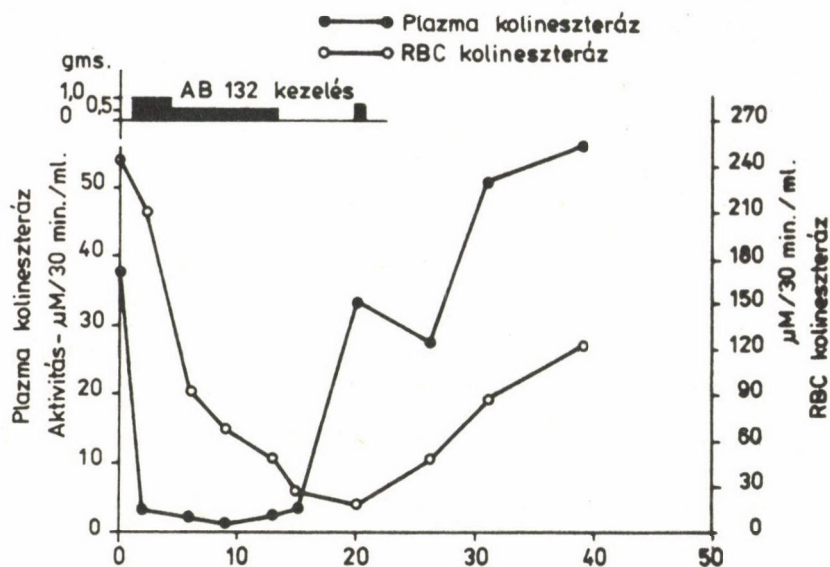
9. ábra. Duális antagonisták



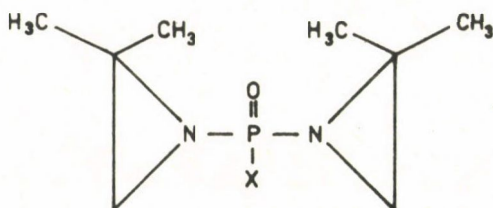
- I. $R_1 = R_2 = R_3 = R_4 = H$; $R_5 = C_2H_5$; AB-100
- II. $R_1 = R_2 = R_3 = R_4 = H$; $R_5 = CH_2C_6H_5$; AB-103
- III. $R_1 = R_2 = R_3 = H$; $R_4 = CH_3$; $R_5 = C_2H_5$; AB-143
- IV. $R_1 = R_2 = H$; $R_3 = R_4 = CH_3$; $R_5 = C_2H_5$; AB-132
- V. $R_1 = R_3 = H$; $R_2 = R_4 = CH_3$; $R_5 = C_2H_5$; AB-144
- VI. $R_1 = R_4 = H$; $R_2 = R_3 = CH_3$; $R_5 = C_2H_5$; AB-145
- VII. $R_1 = H$; $R_2 = R_3 = R_4 = CH_3$; $R_5 = C_2H_5$; AB-140
- VIII. $R_1 = R_2 = R_3 = R_4 = CH_3$; $R_5 = C_2H_5$; AB-148

10. ábra. Az első "duális antagonistá" széria

komponens toxicitását csökkentjük, metil-csoportokkal módosítottuk az aziridin gyűrűket [53, 54]. Az új származékok között a geminális 2,2-dimetil-csoportokkal szubsztituált aziridin gyűrűket tartalmazó AB-132 (IV), úgy kémiai, mint farmakológiai tulajdonságaiban élesen különbözött a sorozat összes többi tagjától [55-58]. Állatkísérletekben, majd klinikai kipróbáláskor feltűnt az AB-132 hematológiai toxicitásának enyhése vagy hiánya. Ezzel szemben magas dózisoknál, CNS (központi idegrendszer) toxicitás szimptomái mutatkoztak mint "limitáló" (dózist korlátozó) mellékhatások. Ezek nagyrészt az AB-132 sajátos kolineszteráz-gátló hatásával függenek össze [59, 60], amelynek következtében úgy a vörös vérsejtek, mint a szérum kolineszteráz koncentrációk ezzel a szerrel való kezelés közben néhány nap alatt egészen alacsony szintre csökkennek (11. ábra). Noha AB-132 önmagában is visszafejlesztette inoperábilis tüdőrák esetén a röntgen-képen látható daganatokat, ez a hatás rövid lejáratú volt. De Ambrus Gyula dr. és kollégái a buffalói Roswell Park rák-kórházban felfedezték, hogy e szer erősen fokozta a röntgenterápia hatását [60], sőt az előrehaladt inoperábi-

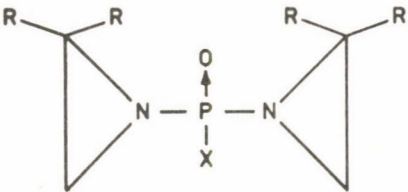


11. ábra. AB-132 injekció (I. V.) kezelés hatása a plazma és vörös vérséjt kolinszterázok aktivitására (emberben)



Jelzés	X =
AB - 163	O - C ₂ H ₅
AB - 182	O - NH - CO ₂ C ₂ H ₅
AB - 186	NH - CO - NH - OCH ₃
	NH ₂
	N(CH ₃) ₂
	NH(CH ₂) _n CH ₃
	NH - (CH ₂) _n - NR ₂
	NH - CO - OR' (ahol R' = különböző metabolitok)

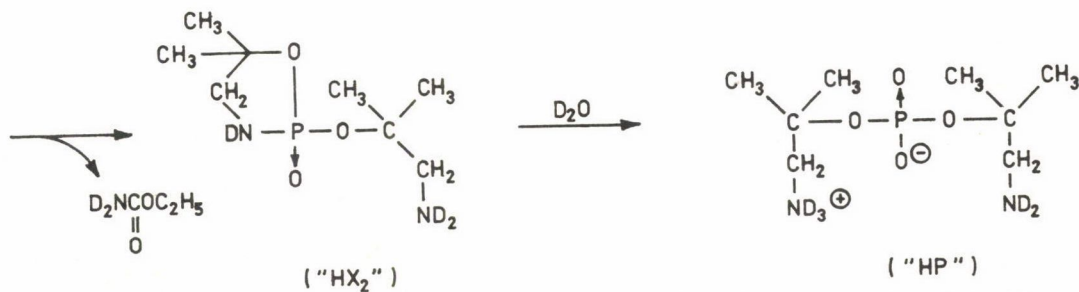
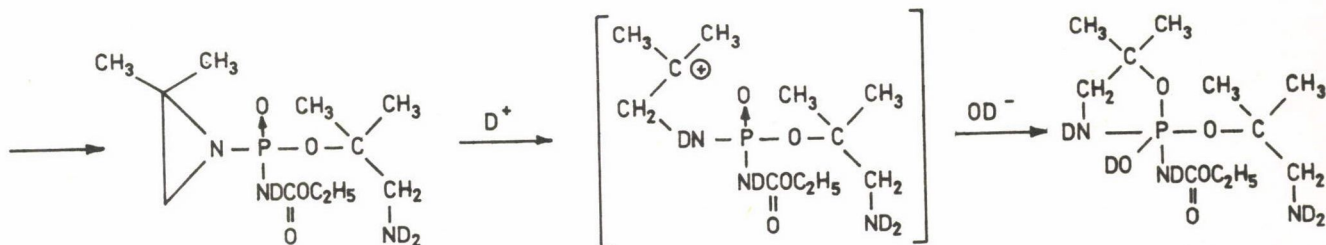
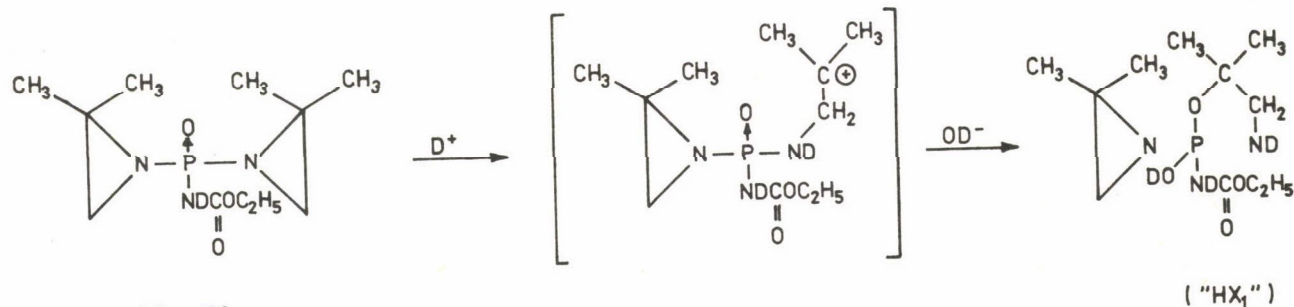
12. ábra. Újabb 2,2-dimetilaziridin származékok

		OPTIMAL ILS %			Result Combination
		Drug Alone	Drug Alone	Drug + Radiation	
					
→	AB - 163 R = CH ₃ X = OC ₂ H ₅	156 (120 mg/kg)	52 (400 R)	344 (120 mg/kg (4) 400 R)	Synergism
	AB - 180 R = H X = O - NHCO ₂ C ₂ H ₅	201 (48 mg/kg)	33 (600 R)	242 (48 mg/kg (4) 200 R)	Additive
	AB - 181 R = H X = N(OCOCH ₃)CO ₂ C ₂ H ₅	156 (8 mg/kg)	86 (600 R)	187 (8 mg/kg (4) 600 R)	Enhancement
→	AB - 182 R = CH ₃ X = O - NHCO ₂ C ₂ H ₅	190 (200 mg/kg)	58 (600 R)	328 (200 mg/kg (+) 600 R)	Synergism

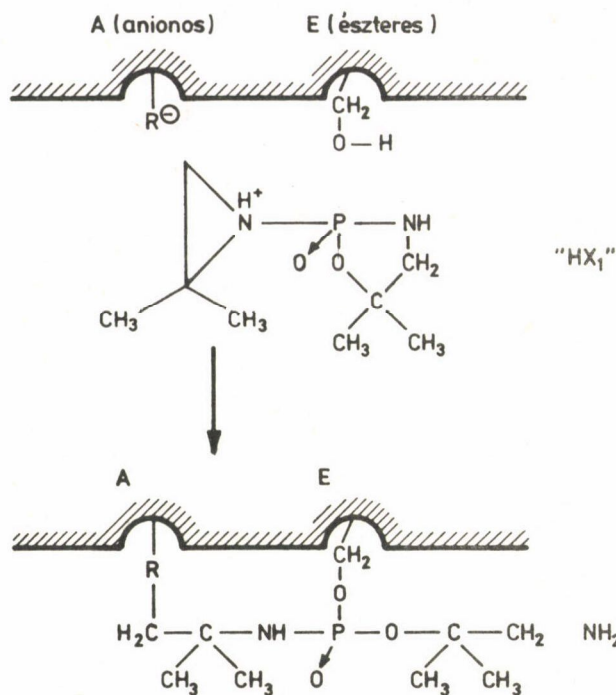
13. ábra. Kombinációs kemo- és sugárterápia P388 egér leukémia kezelésében

lis tüdőrák és esophágus carcinoma eseteinek 5-10 százalékában az AB-132 + röntgensugár kombinációs terápia 5 évnél hosszabb tünetmentességet, ún. "klinikai gyógyulást" eredményezett [61]. Ez az eredmény az AB-132-t ha nem is az elfogadott rák-gyógyszerek, de mindenesetre a legérdekesebb "lead" vegyületek, azaz "új iránymutatók" közé emelte. Valóban, azóta egy egész sereg különböző származékot, "harmadik generációs" duális-antagonistát (12. ábra) készítettünk és tanulmányoztunk állatkísérletekben [62-66]; ezek közül több lényegesen felülmúlta az AB-132-t daganat-ellenes aktivitásban, vagy a toxicitás hiányában, és ugyanakkor megtartotta az utóbbinak sugárzás hatást fokozó képességét is. A 13. ábrán táblázat formájában összefoglalt tanulmány szerint csak a 2,2-dimetilaziridin származékok képesek szinergián fokozni a röntgensugárzás terápiai hatását a P-388 egér leukémiával szemben, míg az egyébként hasonló szerkezetű nem szubsztituált etilénimin-analógjaik csak additív hatást mutattak. Ezek közül eddig csak az AB-163 került klinikai kiértékelésre, ami jelenleg még folyamatban van [67, 68].

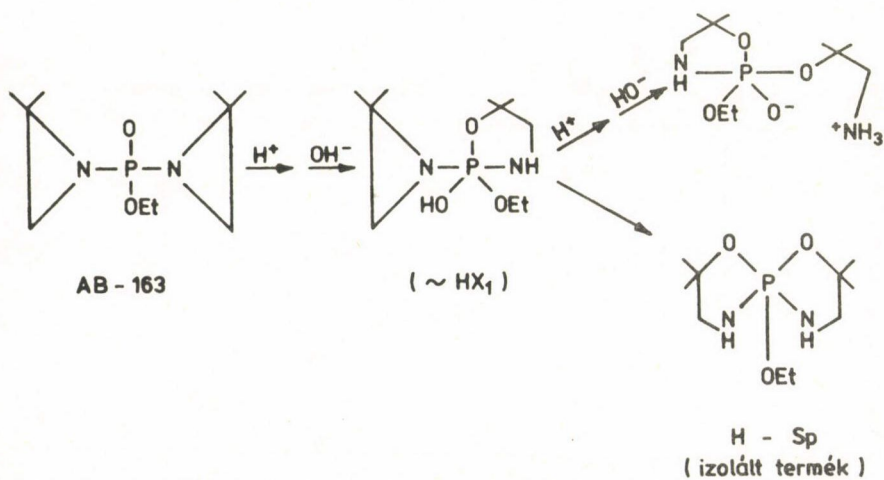
Úgy látszik, hogy az AB-132 és derivátumainak jellegzetes tulajdonságai, azaz a (1) hematológiai toxicitás alacsony volta, (2) kolineszteráz-gátlás és (3) sugárzás-hatás fokozás, a 2,2-dimetilaziridin-foszfin-oxid csoport rendkívül gyors hidrolízisének mechanizmusából és közben keletkező termékeinek reaktivitásából erednek. Kémiai és NMR (nukleáris mágneses rezonancia) spektromos vizsgálatok az AB-132 esetében a 14. ábrán látható hidrolízis termékek keletkezését mutatták. Lényegében tehát az aziridin-gyűrűk a két metilcsoporttal szubsztituált szén-atomnál nyílnak fel (S_N1 mechanizmus) és a keletkező terciér karboniumion ciklizál a foszfin-oxiddal; ezért a HX_1 és a többi 5-tagú oxazafoszfolidin gyűrűt tartalmazó különböző hidrolízis termékek nem alkiláló, hanem foszforiláló képességük folytán alkoholos hidroxilokhoz is kötődni tudnak. Ez megmagyarázná a kolineszteráz gátlását [69] az enzim "active site"-jében (aktív centrumában) levő szerin hidroxil-csoportjának foszforilálása által (15. ábra), és talán hasonlóképpen megmagyarázná a sugárzás-fokozó hatást is azáltal, hogy a besugárzás folytán létrehozott lánc-töréskor a DNS-ben felszabaduló 3'-hidroxilokat a HX_1 vagy HX_2 termék foszforilálhatja, és így a normális enzimatis "kijávitási" (re-pair) folyamatot (azaz a DNS lánc újbóli összevarrását) megakadályozná [70]. Persze, más lehetőségek is vannak; pl. az AB-163 esetében egy eléggé stabilis, szimmetrikus spirál-szerkezetű hidrolízis terméket, spiro-bis-(oxaza-foszfolidin)-t sikerült izolálnunk (16. ábra). Ez talán besugárzásra aktiválódik, mint free radical-ion ("szabad-gyök" ion). Úgy ez utóbbi hipoté-



14. ábra. Az AB-132 hidrolízise (a közbülső termékek NMR-spektruma alapján)



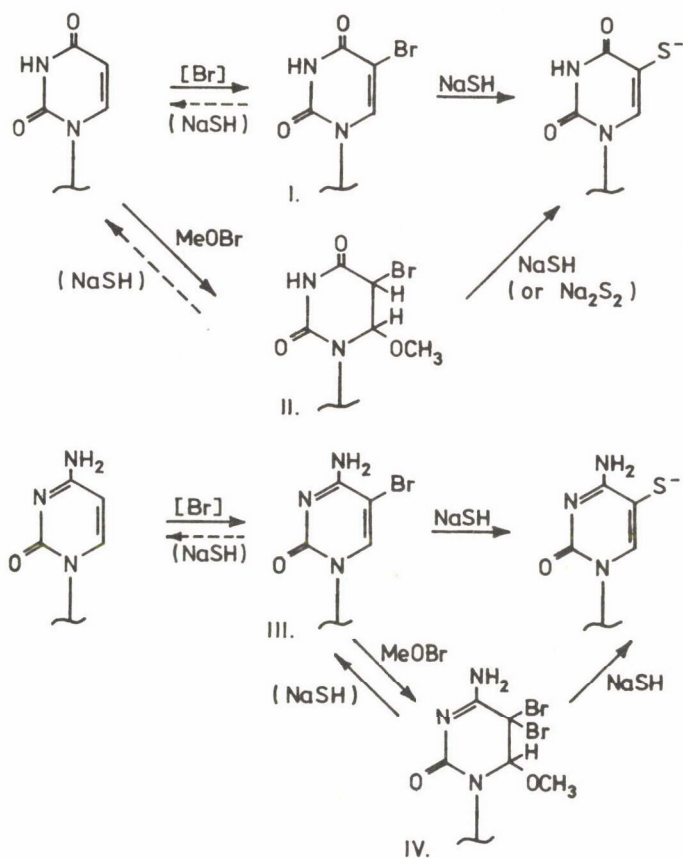
15. ábra. A "HX₁" átmeneti hidrolízis-termék hipotetikus reakciója a kolínészteráz "activ site"-jén levő szerin hidroxil-csoportjával



16. ábra. Spiro-bisz (oxaza-foszfolidin) keletkezése

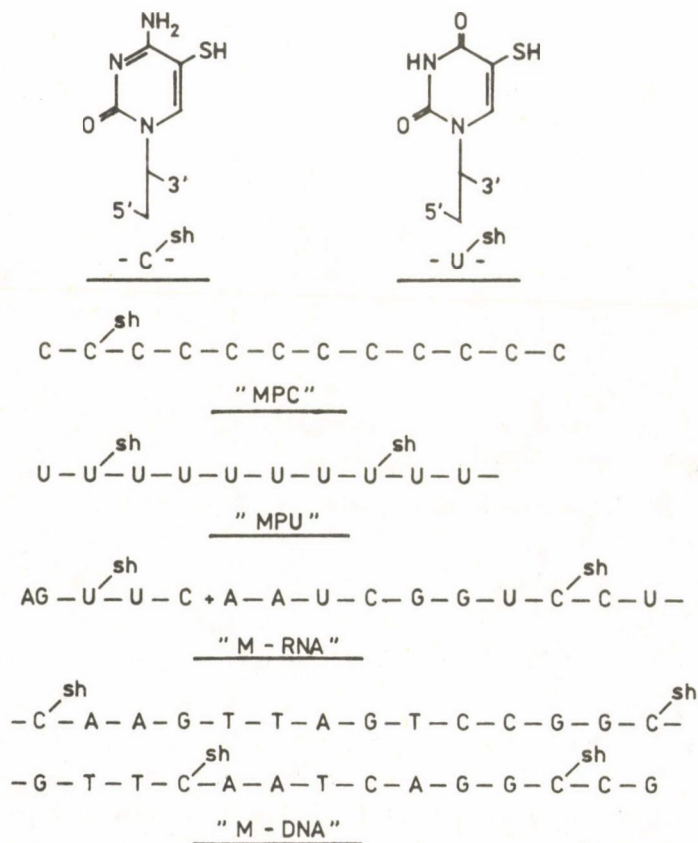
zist, mint a foszforiláló-alkiláló duális antagonista teóriát, nyomon követjük legújabb vegyületeink szerkezetének tervezésében. Ezek a "negyedik generációs" duális antagonisták, amelyeknek klinikai alkalmazását a következő évtized folyamán még talán megérem. (A rákkutató hosszú életű kell legyen, ha munkájának eredményeit megérni akarja!)

Az utóbbi években egy teljesen új irányban is megindítottuk kutatásainkat. Az antimetabolitok elvét kiterjesztvén az információs makromolekulákra, azt javasoltuk (először 1971-ben), hogy a DNS-szintézis intermediér metabolitjai helyett magát a DNS-templátot kell szerkezeti analóg-inhibitorok szintézisének céltáblájául választani [3]. Feltételeztük ugyanis, hogy a rákos és normális sejtek DNS molekulái közt bizonyos kvalitatív differenciák vannak (nemcsak kvantitatív különbségek, mint a közbülső metabolizmus-

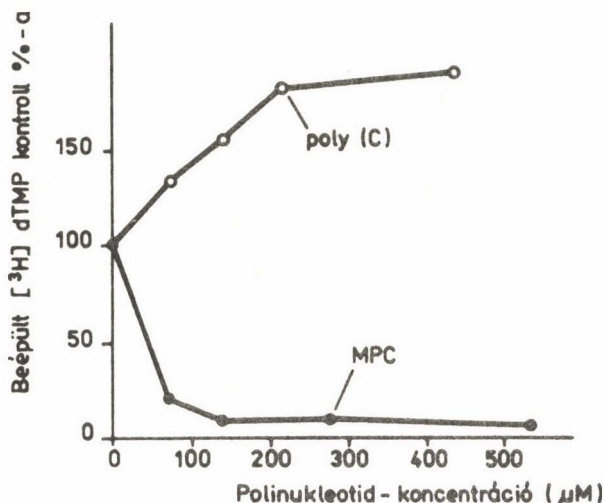


17. ábra. Az uracil és citodin bázisok tiolálása a polinukletid láncban

ban), amiket előnyösen kihasználhatnánk rák- és vírusellenes kemoterápia alapjául. Ezeket az újfajta, magas molekulásúlyú szerkezeti analógokat az antimetabolitok mintájára "antitemplátok"-nak neveztük el. Kezdetben azt az utat választottuk ilyen antitemplátok készítésére, hogy kémiaailag módosítottuk a természetes nukleinsavakat (DNS és RNS molekulákat) és különböző szintetikus homopolinukleotidokat, az erre a célra kidolgozott, ún. "részleges 5-tiolálós" eljárásunk alkalmazásával [18, 71-73], amelyet itt csak sematikusan jelzünk (17. ábra). Ilyen módon egy polinukleotidban az uracil és citozin bázisok 5-15 %-ába merkaptó (SH) csoportot vezethetünk be az 5-ös pozícióban; a purinok változatlanok maradnak (18. ábra). Ez az aránylag kisfokú módosítás, "részleges tiolálás", elegendőnek bizonyult arra, hogy különböző polinukleotidokat (magát a DNS-t is különböző forrásokból) hatásos "antitemplát"-okká alakítsuk át [71, 74, 75]. Az így nyert "antitemp-

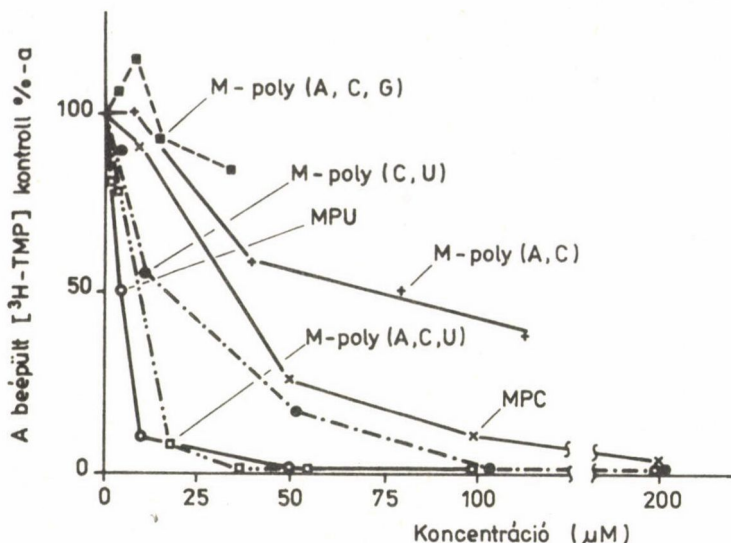


18. ábra. Részlegesen tiolált nukleinsavak sematikus ábrázolása



19. ábra. Az avian myeloblastosis vírus (AMV) "reverse transcriptase"-ének stimulálása policitidiláttal (poly(C)), és gátlása az utóbbinak részlegesen tiolált analógjával (MPC)

látok" különböző mértékben gátolják a különböző sejtek és vírusok DNS-polimerázait; ez a gátló hatás módosítatlan DNS templáttal gyakran visszafordítható volt, ami azt bizonyította, hogy az "antitemplát" versengett a templáttal ennek specifikus kötődési helyéért a polimeráz enzimen. A különböző DNS polimerázok közül a rák-okozó állatvírusok jellegzetes RNS irányított "reverse-transcriptáza" [75-77] és a szaporodó állati sejtekben (tehát regenerálódó vagy rákos sejtekben) levő α -polimeráz [78,79] különösen nagy érzékenységet mutattak a tiolált polinukleotidokkal való gátlás iránt. Példaképpen az AMV (avian myeloblastosis vírus) "reverse-transcriptáz"-nak (19. ábra) és a patkány hepatoma sejtekből izolált DNS-polimeráz- α gátlását mutatjuk különböző tiolált polinukleotidokkal (20. ábra). Az általunk készített különböző "antitemplátok" közül a részlegesen tiolált poly(C) azaz MPC volt eddig a legrészletesebb tanulmányok tárgya, részben aránylag egyszerű és reprodukálható struktúrája [80], részben korai klinikai kísérletekben mutatott leukémia elleni hatása miatt, de nem utolsósorban azért is, mert poly(I)-val kombinációban a poly(I)•MPC kettős-láncú komplex nemcsak hatásos interferon-indukáló szernek bizonyult, de e téren sok tekintetben felülmúlja a modifikálatlan poly(I)•poly(C) komplexet is (erősebb antivirális hatás, sokkal kisebb in vivo toxicitás, "hyporesponsivitás" kiküszö-



20. ábra. Részlegesen tiolált polinukleotidok hatása a patkány hepatomából izolált α -DNA polimerázra

bölése [81] stb.). Azonkívül a poly(I)•MPC-nak antitemplát hatása is van, amely különböző rákos emberi sejt kultúrákban kimutatható. Sajnos lehetetlen még csak megközelítően is teljes képet nyújtani ezen az új területen folyó kutatásainkról a jelen előadásom keretében. (Ezek eredményeit a legutóbbi években megjelent közleményeinkben és áttekintő könyv-fejezetekben [73, 75] írtuk le, néhány legújabb fejleményről pedig a most lezajlott bécsi nemzetközi kemoterápiai kongresszuson számoltam be [82].) Mindennek elmondása egy külön előadást igényelne. Itt ezzel kapcsolatban még csak azt jegyzem meg, hogy az antitemplátok szelektivitása a DNS szintézis gátlásában elsősorban a módosított nukleinsavak nukleotid-kompozíciójától függ [79, 83], másrészt a nagy molekulájú anyagoknak sejtbeli felvételétől és farmakokinetikai eloszlásától. Az utóbbi tényezők szerencsére a kemoterápia szempontjából kedvezőnek látszanak, amennyiben a tiolált polinukleotidok az eddigi vizsgálatok szerint preferenciálisan a neopláziás szövetekben lokalizálódnak [84, 82] (20. ábra).

A molekuláris biológia rohamos fejlődése a legutóbbi években az állati és emberi sejtekben jelen levő onkogének, azaz rákos elváltozást előidéző gének felfedezésére vezettek, amelyek a normális sejtekben nyugvó állapotban vannak jelen, de a rákos elváltozáskor aktiválódnak, és mint templátok

nagy frekvenciájú transzkripcióval kifejeződnek. Ez az új felfedezés izgalmas jövőbeli lehetőségekkel kecsegtet az onkogénekkal analóg, illetőleg komplementáris antitemplátok konstruálására és ezek felhasználásával a rákos folyamatnak valóban szelektív megakadályozására.

Mind ez ideig csak a rákos sejtek szaporodásának megakadályozásáról volt szó; ezt akartuk elérni a DNS-szintézis szelektív gátlásával. De a rákos sejtek a fékevesztett szaporodáson kívül van két másik jellegzetes tulajdonsága; az egyik a differenciálódás hiánya, a másik a metasztázisra való képessége. A legújabb kutatások egy része, különböző laboratóriumokban, e két legutóbbi tényező befolyásolására irányul. Sachs volt az első, aki kimutatta, hogy a DNS-szintézist gátló kemoterapeutikumok a citosztatikus hatás eléréséhez szükséges koncentráció egy töredékének alkalmazásakor a rákos sejtek újradifferenciálódását képesek előidézni. Ezek - de más kémiai vegyületek is - úgy látszik a ráksejteket ismét alávetik azon ugyancsak nemrég felfedezett, fehérjék és peptid hormonok hatásának, amelyek a normális sejtekben a DNS kifejeződését, azaz a templát-aktivitását kontrollálják. Ami azt jelenti, hogy a rákos elváltozás, legalábbis elvben, visszafordítható folyamat! Ezt eddig csak sejt kultúrákban mutatták be, de ha in vivo is megvalósíthatónak bizonyulna, természetesen óriási jelentőségű lenne a rák gyógyításában.

Ezzel a reménysugárral szeretném befejezni előadásomat. De előbb, igen nagyszámú és sok nemzetiségű munkatársaim közül, akik az évek folyamán e kutatásokban közreműködtek, legalább a magyarok nevét sorolom fel. A magyarországiak közül elsőnek Szántay Csaba akadémikus barátom jött hozzánk a buffalói egyetemre, még a hatvanas évek első felében, és több fontos elméleti és gyakorlati kémiai probléma megoldásában volt döntő szerepe [85, 13, 15, 86]. Utána Szabó Lajos és Novák Lajos jöttek mint vendégkutatók a budapesti Műszaki Egyetetről, és az antitemplát irányzat alapjait képező tiolálási reakciókat dolgozták ki [18, 28, 72]. Zsindely Attila és Aradi János, a Debreceni Orvostudományi Egyetetről, a tiolált nukleinsavak biokémiai tulajdonságait [71, 76, 24, 80, 87] tanulmányozták a laboratóriumomban. Az Amerikában élő magyarok közül Kálmán Tamás és Baránszky Katalin az 5-merkaptodezoxiuridin "kulcs" vegyületünk enzim szintézisével és biokémiai tulajdonságainak vizsgálatával, Szekeres Gábor pedig különböző nukleozid analógok kémiai szintézisével tüntették ki magukat. Még titkárnom is magyar: Csaba Ilona; ő végezte a cikk magyar nyelvű gépelését és il-

lusztrálását, ami Buffalóban nem mindennapos feladat!

Külön kiemelem sok éven át folytatott sikeres együttműködésünket a buffalói Roswell Park Memorial Institute, Amerika egyik legnagyobb rák-intézte és kórháza kutatóival, elsősorban Ambrus Gyula és Klára doktorokkal, akiknek különösen fontos szerepük volt a duális antagonisták farmakológiai és klinikai vizsgálatában. Kutatásainkat 1962 óta a National Cancer Institute, N. I. H., és 1971 óta az American Cancer Society, megskitítés nélküli bőkezű támogatása tette lehetővé. Végezetül, köszönetet mondok a Magyar Tudományos Akadémia tagjainak és vezetőségének azért a kitüntetésért, hogy engem e nagy hírű intézmény tagjává választottak.

I R O D A L O M

1. Williams, R. J., Eakin, R. E., Beerstecher, E., Jr., Shive, W.: The Biochemistry of B Vitamins. Reinhold Publishing Corp. New York, N. Y. 1950.
2. Shive, W.: Inhibition Analysis. Ann. N. Y. Acad. Sci., 52, 1212 (1950).
3. Bardos, T. J.: Antimetabolites: Molecular Design and Mode of Action, in Topics in Current Chemistry, Vol. 52, Springer Verlag Berlin, Heidelberg, New York, 1974, pp. 63-94.
4. Bond, T. J., Bardos, T. J., Sibley, M., Shive W.: The Folinic Acid Group, A Series of New Vitamins Related to Folic Acid. J. Amer. Chem. Soc., 71, 3852 (1942).
5. Bardos, T. J., Humphreys, J., Bond, T. J., Shive, W.: Relationship of the Folinic Acid Group and the Leuconostoc Citrovorum Factor. J. Amer. Chem. Soc., 71, 3852 (1949).
6. Shive, W., Bardos, T. J., Bond, T. J., Rogers, L. L.: Synthetic Members of the Folinic Acid Group. J. Amer. Chem. Soc., 72, 2817 (1950).
7. Flynn, E. H., Bardos, T. J., Bond, T. J., Shive, W.: A Synthetic Compound with Folinic Acid Activity. J. Amer. Chem. Soc., 73, 1979 (1951).
8. May, M., Bardos, T. J., Barger, F. L., Lansford, M., Ravel, J. M., Sutherland, G. L., Shive, W.: Synthetic and Degradative Investigations of the Structure of Folinic Acid-SF. J. Amer. Chem. Soc., 73, 3076 (1951).
9. Bardos, T. J., Gordon, H. L., Chmielewicz, Z. F., Kutz, R. L., Nadkarni, M. V.: A Systematic Investigation of the Presence of Growth Inhibitory Substances in Animal Tissues. Cancer Research, 28, 1620 (1968).
10. Bardos, T. J., Kotick, M. P., Szantay, Cs.: Stereoselective Synthesis of the Anomeric 5-Mercapto-2'-Deoxyuridines and Some Other α - and β -Deoxyribonucleosides. Tetrahedron Letters, No. 16, 1759 (1966).
11. Bardos, T. J., Kalman, T. I.: Spectrophotometric and Chemical Studies of 5-Mercaptouracil, 5-Mercaptodeoxyuridine and Their S-Substituted

- Derivatives. J. Pharm. Sci., 55, 606 (1966).
12. Kalman, T. I., Bardos, T. J.: The Autoxidation of 5-Mercaptouracil and 5-Mercaptodeoxyuridine. J. Am. Chem. Soc., 89, 1171 (1967).
 13. Szantay, C., Kotick, M., Shefter, E., Bardos, T. J.: Hindered Rotation Around the S-S Bond in the Anomeric Di-5-(2'-deoxyuridyl) Disulfides. J. Am. Chem. Soc., 89, 713 (1967).
 14. Baranski, K., Bardos, T. J., Bloch, A., Kalman, T. I.: 5-Mercaptodeoxyuridine - Its Enzymatic Synthesis and Mode of Action in Microbiological Systems. Biochem. Pharmacol., 18, 347 (1969).
 15. Kotick, M. P., Szantay, C., Bardos, T. J.: Synthesis of 5-Sulfur-Substituted-2'-Deoxyuridines. J. Org. Chem., 34, 3806 (1969).
 16. Kotick, M. P., Kalman, T. I., Bardos, T. J.: Synthesis and Thiolytic Cleavage of S-Acyl Derivatives of 5-Mercaptouracil and 5-Mercapto-2'-deoxyuridine. J. Med. Chem., 13, 74 (1970).
 17. Szekeres, G. L., Bardos, T. J.: Synthesis of 5-Mercaptouridine. J. Med. Chem., 13, 708 (1970).
 18. Szabo, L., Kalman, T. I., Bardos, T. J.: Reaction of 5-Bromouracil Derivatives with Sulfur Nucleophiles and a Novel Synthetic Route to 5-Sulfur-Substituted Uracils and Nucleotides. J. Org. Chem., 35, 1434 (1970).
 19. Kalman, T. I., Bardos, T. J.: Enzymatic Studies Related to the Mode of Action of 5-Mercapto-2'-deoxyuridine. Mol. Pharmacol., 6, 621 (1970).
 20. Schwartz, S. H., Bardos, T. J., Burgess, G. H., Klein, E.: Cytostatic and Immunologic Activity of 5-Mercaptouracil Desoxyriboside in the Management of Multiple Superficial Basal Cell Epitheliomas. J. Medicine, 1, 174 (1970).
 21. Szekeres, G. L., Bardos, T. J.: Synthesis of the S-Riboside of 5-Mercaptouracil, an S-Homolog of Pseudouridine. J. Med. Chem., 15, 1333 (1972).
 22. Berkowitz, P. T., Bardos, T. J., Bloch, A.: Synthesis of 1,2-Dihydro-1-(2-Deoxy- β -D-erythropentofuranosyl)-2-oxopyrazine 4-Oxide, a Potent Analog of Deoxyuridine. J. Med. Chem., 16, 183 (1973).
 23. Kalman, T. I., Bloch, A., Szekeres, G. L., Bardos, T. J.: Methylation of 5-Thio-2'-deoxyuridylate by Thymidylate Synthetase. Biochem. Biophys. Res. Commun., 55, 210 (1973).
 24. Bardos, T. J., Aradi, J., Ho, Y. K., Kalman, T. I.: Biochemical Properties of 5-Sulfur-Substituted Pyrimidine Nucleosides and Nucleotides. Ann. N. Y. Acad. Sci., 255, 522 (1975).
 25. Hardi, R., Hughes, R. G., Ho, Y. K., Chadha, K. C., Bardos, T. J.: Differential Effects of 5-Methylmercapto-2'-deoxyuridine on the Replication of Herpes Simplex Virus Type 1 in Two Cell Systems. Antimicrobial Agents and Chemotherapy, 10, 682 (1976).
 26. Bogyo, D., Bardos, T. J., Chmielewicz, Z. F.: Effects of 5-Mercapto-2'-deoxyuridine on the Incorporation of Nucleotides into RNA and DNA in a Primary Lymphocyte Culture System. Cancer Res., 36, 3284 (1976).
 27. Bobek, M., Bloch, A., Berkowitz, P. T., Bardos, T. J.: Synthesis and Antitumor Activity of 1,2-Dihydro-1-(2-deoxy- β -D-erythropentofurano-

- syl)-2-oxo-5-methylpyrazine 4-Oxide, a Structural Analog of Thymidine. *J. Med. Chem.*, 20, 458 (1977).
28. Ho, Y. K., Novak, L., Bardos, T. J.: N-(β -D-Ribofuranosyl)-5-mercaptopuracil-5'-phosphate (5-Mercaptouridine-5'-phosphate), in *Nucleic Acid Chemistry*, Vol. 1. (Townsend, L., and Tipson, R., eds.) John Wiley and Sons, N. Y., p. 813, 1978.
 29. Choi, S., Kalman, T. I., Bardos, T. J.: Synthesis of 5-Selenium-Substituted Uracil Derivatives. Inhibition of Thymidylate Synthetase by 5-Hydroseleno-2'-deoxyuridylate. *J. Med. Chem.*, 22, 618 (1979).
 30. Ryu, E. K., Bardos, T. J.: Sythesis of 5-Methylmercapto-pyrimidine Nucleoside. *J. Heterocycl. Chem.* 16, 1049 (1979).
 31. Dinan, F. J., Bardos, T. J.: Synthesis of Some New S-Alkylated Derivatives of 5-Mercapto-2'-deoxyuridine as Potential Antiviral Agents. *J. Med. Chem.*, 23, 569 (1980).
 32. Schroeder, A. C., Bardos, T. J., Cheng, Y. C.: Synthesis and Antiviral Activity of 1-(Deoxy- β -D-ribofuranosyl)-5-(methylmercapto)-2-pyrimidinone. *J. Med. Chem.* 24, 109 (1980).
 33. Dinan, F. J., Chodkowski, J., Barren, D. M., Robinson, D. M., Reinhardt, D. V., Bardos, T. J.: Simplified Synthesis of 5-Mercaptouracil Riboside Derivatives. *J. Org. Chem.*, 47, 1769 (1982).
 34. Efange, Simon: Synthesis of Potential Inhibitors of DNA-Thymidine Biosynthesis. Ph. D. Dissertation, December 1983.
 35. Bardos, T. J., Olsen, C. B., Enkoji, T.: Synthesis of Deoxyalloxazines (Benzopteridines). *J. Am. Chem. Soc.*, 79, 4704 (1957).
 36. Bardos, T. J., Chmielewicz, Z. F., Raman, S. P., Segaloff, A.: Pteridinosteroids. A New Type of Folic Acid Antagonist with Lipid Solubility. *Steroids*, 2, 105 (1963).
 37. Raman, S. P., Chmielewicz, Z. F., Bardos, T. J.: Pteridinosteroids. II. Synthesis of 17 β -Acetoxy-5 α -androstando[2,3-g]-2',4-diaminopteridine. *J. Med. Chem.*, 7, 678 (1964).
 38. Mukherjee, S. L., Chmielewicz, Z. F., Bardos, T. J.: Deoxyalloxazines (Benzopteridines). II. Methylation of 2,4-Diamino-6,7-dimethylbenzo(g)pteridine. *J. Pharm. Sci.*, 57, 516 (1968).
 39. Levine, E. M., Bardos, T. J.: Pyrimido(5,4-b)quinolines. I. Synthesis of Substituted Tricyclic Systems Related to Riboflavin. *J. Heterocycl. Chem.*, 9, 91 (1972).
 40. Chu, C. K., Bardos, T. J.: Synthesis and Inhibition Analysis of 2(4)-Imino-4(2)-amini-2,4-dideoxyriboflavin, a Dual Antagonist of Riboflavin and Folinic Acid. *J. Med. Chem.*, 20, 312 (1977).
 41. Chu, C. K., Bardos, T. J.: Pyrimido[5,4-b]quinolines. II. Reactions at the Heterocyclic Ring-Carbons and Nitrogens. *J. Heterocycl. Chem.*, 14, 613 (1977).
 42. Chu, C. K., Bardos, T. J.: Pyrimido[5,4-b]quinolines. III. Synthesis of 10-Alkylsubstituted 10-Deazaalloxazines. *J. Heterocycl. Chem.*, 14, 1053 (1977).
 43. Gangjee, A., Kalman, T. I., Bardos, T. J.: Diazoketone and Chloromethylketone Analogues of Methotrexate as Potential Antitumor Agents. *J. Pharm. Sci.*, 71, 717 (1982).

44. Bardos, T. J., Segaloff, A., Ambrus, J. L.: Anti-Tumor Activity of 5-Mercaptouracil. *Nature*, 183, 612 (1959).
45. Bardos, T. J., Papanastassiou, Z. B., Segaloff, A., Ambrus, J. L.: "Dual Antagonists", Alkyl N-(Bis-(Ethylenimido)-Phosphoro)-Carbamates; A New Series of Anti-Tumor Agents. *Nature* 183, 399 (1959).
46. Bardos, T. J., Datta-Gupta, N., Hebborn, P.: Synthesis, Chemistry and Preliminary Pharmacology of Arsenical Nitrogen Mustards and Structurally Related Nonalkylating Arsenicals. *J. Med. Chem.*, 9, 221 (1966).
47. Haddow, A.: Future Experimental Approaches. *Ann. N. Y. Acad. Sci.*, 68, 1258 (1958).
48. Papanastassiou, Z. B., Bardos, T. J.: Synthesis of Potential "Dual Antagonists". I. Some Bis(1-aziridiny)phosphinyl Carbamates and Their Structural Analogs. *J. Med. and Pharm. Chem.*, 5, 1000 (1962).
49. Segaloff, A., Bardos, T. J., Papanastassiou, Z. B., Ambrus, J. L., Weeth, J. B.: Bis-(Ethylenimido)-Phosphoro-Urethan, A New Type of Anti-Tumor Agent. *Proc. Amer. Assoc. Cancer Research* 3, 62 (1959).
50. Razis, D. V., Ambrus, J. L., Ross, C. A., Stutzman, L., Sokal, J. E., Rejali, A. M., Bardos, T. J.: AB-103, a "Dual Antagonist" in the Treatment of Bronchogenic Carcinoma. *Cancer* 14, 853 (1961).
51. McCracken, S., Wolf, J.: Preliminary Clinical Investigation of AB-100. *Cancer Chemother. Rpts.* 6, 52 (1960).
52. Rosenstiel, H. et al.: A Study of Benzcarbimine (AB-103; NSC-37096) in Patients with Various Malignancies. *Cancer Chemother. Rpts.* 33, 15 (1963).
53. Bardos, T. J., Barua, A. K., Chmielewicz, Z. F., Crevar, G. E., Dailey, J. P., Divald, S., Papanastassiou, Z. B.: Synthesis of Potential "Dual Antagonists". III. Ring-substituted Ethyl Bis-(1-aziridiny)phosphinyl carbamates. *J. Pharm. Sci.*, 54, 187 (1965).
54. Bardos, T. J., Chmielewicz, Z. F., Navada, K.: Synthesis of Potential "Dual Antagonists". IV. Effect of Ring-substitutents on the Alkylating and Hydrolytic Properties of Bis-(1-aziridiny)phosphinyl Carbamates. *J. Pharm. Sci.*, 54, 399 (1965).
55. Bardos, T. J.: Consideration of Chemical Reaction Mechanisms in Relationship to the Biological Action of "Dual Antagonists". *Biochem. Pharmacol.*, 11, 256 (1962).
56. Bardos, T. J., Ambrus, J. L.: AB-132, An Alkylating Carbamate in the Chemotherapy of Neoplasias. IIIrd International Congress of Chemotherapy, Vol. II. p. 1036 (1964).
57. Navada, K., Chmielewicz, Z. F., Bardos, T. J.: Studies Relating to the Mechanism of Reactions of Ring-Substituted Bis-(1-aziridiny)phosphinyl Urethan Antineoplastic Agents. *J. Pharm. Sci.*, 59, 1079 (1970).
58. Bardos, T. J., Chmielewicz, Z. F., Hebborn, P.: Structure-Activity Relationships of Alkylating Agents in Cancer Chemotherapy. Presented at the Conference on the Biological Effects of Alkylating Agents. *N. Y. Acad. Sci.*, New York, N. Y. Sept. 16-18, 1968. *Ann. N. Y. Sci.*, 163, 1006 (1969).
59. Foldes, F. F., Ambrus, J. L., Back, N., Bardos, T. J., Foldes, V.: Relationship Between the Anticholinesterase Activity and Side Effect

Liability of AB-132 in Man. *Feder. Proc.*, 21, 335 (1962).

60. Ross, C. A., Velasco, H. A., Sokal, J. A., Ambrus, J. L., Stutzman, L., Webster, J., Bardos, T. J.: Combined Therapy with AB-132 and Radiation in Bronchogenic Carcinoma. *Proc. Amer. Assoc. Cancer Res.*, 3, 355 (1962).
61. Bardos, T. J., Ambrus, J. L., Ambrus, C. M.: Combination of Chemotherapy with Dual Antagonists and Radiotherapy in the Treatment of Neoplastic Disease. *J. Surg. Oncol.*, 3, 431 (1971).
62. Munson, A. E., Babbitt, H., Chmielewicz, Z. F., Bardos, T. J., Ambrus, J. L.: Studies on the Chemistry, Antitumor Activity, and Pharmacology of Ethyl Di-(2,2-Dimethyl)ethylenamido Phosphate (AB-163). *J. Surg. Oncol.*, 1, 167 (1969).
63. Hsiao, Y. Y., Bardos, T. J., Wampler, G. L., Regelson, W.: Synthesis of Bis(aziridinyl)phosphinyl-N-hydroxyurethane Derivatives as Antineoplastic Agents. *J. Med. Chem.*, 18, 195 (1975).
64. Wampler, G. L., Regelson, W., Bardos, T. J.: Absence of Cross Resistance to Alkylating Agents in Cyclophosphamide Resistant L1210. *Europ. J. of Cancer*, 14, 977 (1978).
65. Wampler, G. L., Wassum, J. A., Belgrad, R.: Radiation Potentiating Effect of Ethyl Bis(2,2-Dimethyl-1-aziridinyl)phosphinate (AB-163). *Int. J. Rad. Oncology, Biol. Phys.*, 5, 1681 (1979).
66. Wodinsky, I., Clement, J., Swiniarski, J., Skura, A.: Combined Therapy with an Aziridine Derivative NSC 200724 (AB-182) and Radiation on an Experimental Leukemia. *Int. J. Rad. Oncology Biol. Phys.* 5, 1677 (1979).
67. Wampler, G. L., Kuperminc, M., Regelson, W.: Phase I Study of Ethyl bis(2,2-dimethyl-1-aziridinyl)phosphinate (AB-163). *Cancer Chemother. Pharmacol.*, 4, 49 (1980).
68. Belgrad, R., Wampler, G. L.: A Pilot Study with Ethyl Bis-(2,2-dimethyl-1-aziridinyl)phosphinate (AB-163) and Radiation Therapy. *Int. J. Rad. Oncology Biol. Phys.* 8, 1219 (1982).
69. Lalka, D., Bardos, T. J.: Cyclophosphamide, 2,2-Dimethylaziridines and Other Alkylating Agents, as Inhibitors of Serum Cholinesterase. *Biochem. Pharmacol.*, 24, 455 (1975).
70. Bardos, T. J., Dunn, J. A., Perlman, M. E.: Chemical Mechanism of the Radiation Potentiating Effects of 2,2-Dimethylaziridine-Type Antitumor Agents. *Int. J. Rad. Oncology, Biol. Phys.* 5, 1653 (1979).
71. Mikulski, A. J., Bardos, T. J., Chakrabarti, P., Kalman, T. I., Zsindely, A.: Inhibition of DNA-Dependent RNA Polymerase with Partially Thiolated Polynucleotides. *Biochem. Biophys. Acta*, 319, 294 (1973).
72. Bardos, T. J., Novak, L., Chakrabarti, P., Ho, Y. K.: Partially Thiolated Polycytidylic Acid. In *Nucleic Acid Chemistry*, Vol. 1 (Townsend, L. B. and Tipson, R. S. eds.) John Wiley and Sons, N. Y. p. 881, 1978.
73. Bardos, T. J., Ho, Y. K.: Chemical and Enzymatic Methods in the Synthesis of Modified Polynucleotides. *Symposium on the Chemistry and Biology of Nucleosides and Nucleotides*. (Harmon, R. E., Robins, R. K., Townsend, L. eds.) Academic Press, p. 55, 1978.

74. Srivastava, I. S., Bardos, T. J.: Inhibition of Some DNA Polymerase Activities from Cultured Burkitt Cells by Thiolated Ribonucleic Acids. *Life Sciences* 13, 47 (1973).
75. Bardos, T. J., Ho, Y. K.: An Update on Antitemplates, in: *New Approaches to the Design of Antineoplastic Agents*. (Bardos, T. J., Kalman, T. I., eds.) Elsevier North Holland, New York, 1982, pp. 315.
76. Chandra, P., Ebener, U., Bardos, T. J., Chakrabarti, P., Ho, Y. K., Mikulski, A. J., Zsindely, A.: Polynucleotides Containing 5-Mercapto-Substituted Pyrimidines: Inhibition of Viral DNA Polymerases and Biological Implication. *Ann. N. Y. Acad. Sci.*, 255, 532 (1975).
77. Kung, M. P., Ho, Y. K., Bardos, T. J.: 5-Mercaptopolyuridylic Acid (MPU), a Potent Inhibitor of the Reverse Transcriptase from Avian Myeloblastosis Virus. *Res. Commun. Chem. Pathol. and Pharmacol.*, 36, 215 (1982).
78. Kung, M. P., Ho, Y. K., Bardos, T. J.: Action of Partially Thiolated Polynucleotides on the DNA Polymerase- α from Regenerating Rat Liver. *Cancer Res.*, 36, 4537 (1976).
79. Li, Z. R., Ho, Y. K., Bardos, T. J.: Inhibition of DNA Polymerase- α from Rat Hepatoma with a Series of New Synthetic Polynucleotides. *Cancer BioChemistry and BioPhysics* 6, 221 (1983).
80. Ho, Y. K., Fiel, R. J., Aradi, J., Bardos, T. J.: Structural Characterization of Partially Thiolated Polycytidylic Acid *Biochemistry* 18, 5630 (1979).
81. O'Malley, J. A., Ho, Y. K., Chakrabarti, P., DiBerardino, L., Chandra, P., Orinda, D. A. O., Byrd, D. M., Bardos, T. J., Carter, W. A.: Anti-viral Activity of Partially Thiolated Polynucleotides. *Molec. Pharmacol.*, 11, 61 (1975).
82. Bardos, T. J., Aradi, J., Cavanaugh, P. F., Jr. Ho, Y. K., Kung, M. P.: Antitemplates: Modified Oligo- and Polynucleotides as Selective Inhibitors of DNA Polymerases. 13th Internat. Congress of Chemotherapy, 1983, SY-93-3.
83. Cavanaugh, P. F. Jr., Li, Z. R., Kung, M. P., Ho, Y. K., Bardos, T. J.: Antitemplate Activities and Specificities of 5-Mercaptopolynucleotides Containing Different Bases. *Proc. Amer. Assoc. Cancer Res.*, 23, 280 (1982).
84. Paffenholz, V., Le, V. H., Ho, Y. K., Bardos, T. J.: Uptake of Partially Thiolated Deoxyribonucleic Acid by Ascites Tumor Cells. *Cancer Res.*, 36, 1445 (1976).
85. Bardos, T. J., Szantay, C., Navada, K.: Measurement of the Inversion Rate of a Secondary Amine and its N-Deuterio Analog by Nuclear Magnetic Resonance Spectroscopy. *J. Amer. Chem. Soc.*, 87, 5796 (1965).
86. Szantay, C., Chmielewicz, Z. F., Bardos, T. J.: New Alkylating Agent Derived from Diaziridine. *J. Med. Chem.*, 10, 101 (1967).
87. Ho, Y. K., Aradi, J., Bardos, T. J.: Enzymatic Synthesis of Polyuridylic Acid Containing Modified Bases. *Nucleic Acids Res.*, 8, 3175 (1980).

ELŐADÁSOK

THAN KÁROLY ÉS KORA

SZABADVÁRY FERENC

A minap levelet kaptam, amelyben a FECS egyik munkacsoportjának előterjesztése volt a modern kémia születése 200. évfordulója megünneplésére 1989-ben. A javaslatok közt szerepelt többek között, hogy minden tageszület szorgalmazza, hogy országa postája adjon ki bélyeget ezen alkalomra. Ezek szerint 1789-ben született volna a modern kémia?! Dilettantizmus egy tudomány születésnapját keresni! 1789-ben jelent meg Lavoisier könyve, húszt azt megelőző év kutatási eredményeinek és publikációinak rendszerbe tett összefoglalása. Fontos, nagyon fontos dátum tudományunk történetében, kétségtelen, de hogy ez lenne a születésnap? Dehogyan. Előtte is volt kémia sok száz év óta, s azóta is lett még modernebb kémia.

Hogy miért mondom ezt? Hát azért, mert gyakran hallja, olvassa az ember, hogy Than Károly a magyar kémiai tudomány atyja, megalapítója, vele kezdődött hazánkban e tudomány. Pedig ez Magyarországon sincs így! Bizony Than Károly előtt is volt már hazánkban kémia, sőt kémiai könyvek, sőt kémiai tanszékek is voltak. Véleményem szerint a természettudomány minden ága közül a kémia volt éppen az, amelyik Magyarországon legkorábban fejlődött önálló kutatási szintre. Már a XVIII. században publikáltak hazai szerzők hazai intézményekben elért nemzetközi rangú kutatási eredményeket, ugyanakkor amikor a többi természettudományt legfeljebb még csak oktatták itthon.

No, gondolhatja a tisztelt közönség, eljöttünk ide megünnepelni Than Károly születésének 150. évfordulóját, s akkor ez a szónok korunk divatjának megfelelően rögtön avval kezd, hogy hőnket elkezd deheroizálni.

*Az MTA Kémiai Tudományok Osztálya 1984. december 20-án tartott emlékülésén elhangzott előadás.

Nem, dehogy akarom én ezt. Mert én Than Károlyt mindmáig a legnagyobb hatású, e téren még felül nem múlt magyar kémikusnak tartom. Igazi iskolateremtőnek. A szó szoros értelmében: hiszen létrehozott egy valóban korszerű kémiai iskolaépületet a Trefort kertben, melyet akkoriban tanulmányozni jöttek sokfelől külföldről. Bizony nagyon jól tervezte és építette azt meg Than Károly, ha még ma, 110 évvel később is lényegében változatlanul szolgál felsőoktatási és kutatási célokra, bár úgy vélem, a korszerű jelző azért már nagyon nem illeti meg. Nem beszélve arról, hogy legalább tízszer annyi, ha nem még több ember dolgozik benne ma, mint Than idejében. Mások voltak a fogalmak akkor a térszükségleteiről!

Iskolateremtő volt Than, azonban a szó átvitt, tudományos iskola jelentésében is. Ma már nemigen tudnak tudományos iskolák kialakulni a szó nemes, tudománytörténeti értelmében. Mára erősen megváltozott a tudomány otthonainak szervezete, a hierarchikus, portáján korlátlan hatalmú professzor helyett más vezetési formák szabnak irányt, nemcsak adminisztratív, hanem még kutatási vonalon is a tevékenységnek, továbbá mert előtérbe nyomul a csoportmunka már csak azért is, mert egy személy már képtelen egymágában átfogni egy tudományterületet, s végül, különösen hazai viszonylatban azért, mert rendkívül kicsi a tudományos mozgékonyosság. Márpedig egy tudományos iskola nem összetapad, hanem szétterjed! Than Károlynak tanítványai ültek már életében, de még a halálát követő 30 évben is Magyarország szinte minden kémiai intézményének vezető posztján, s többnyire még kutatási érdeklődésük is visszakanyarítható a Than-intézethez.

Persze volt sok külső kedvező körülmény is, ami ehhez hozzájárult. Than a kiegyezés korában volt professzor, szinte az egész korszakon végig, a máig is ún. boldog békeidőkben. S mikor így nevezzük, közben nem gondolunk arra, hogy ez az egész korszak csak 47 évig tartott. Csak egy nemzedéknyi, pont egy thannyi hosszúságú korszak volt! S mi szerencsére már szintén 40 éve élünk békében. A kiegyezés történelmi tényének a mindenkori megítélése különben legalább olyan jó indikátor annak jelzésére, hogy milyen korban élünk, mint annak a kémikusnak áruelvé vagy pragmatikus realistává való nyilvánítása, aki hadvezérként Görgey Artúr néven vonult be a magyar történelembe, aki különben Than Károlynak hosszú évtizedeken keresztül volt nagyon jó barátja, s ugyanazon professzornál volt korábban asszisztens, akinél később Than.

A kiegyezés reális kompromisszum volt a maga idejében, melyben minden réteg és osztály, mely Ausztriában és Magyarországon számított, megtalálta számítását, a magyar nagybirtokosság, az osztrák nagyipar, az összefonódott

osztrák és magyar banktőke, a feltörekvő magyar polgárság és a gazdasági megsemmisülés elől a kiépülő önálló magyar állami adminisztrációba menekülő köznemesség. Magyarország egy korábbi messze meghaladó függetlenséget kapott, ugyanakkor része maradt egy európai nagyhatalomnak, s módja volt annak külpolitikáját is befolyásolni. A monarchia nagy piac volt, exportunk, főleg a mezőgazdaságé, jó felvevőpiaccal rendelkezett, a pénz jó és konvertibilis volt, s Lemberg-től Ragusáig, azaz Lvovtól Dubrovnikig érvényes. Utlevél nélkül lehetett utazni olyan területeken át, ahol ma vagy egy tucat országhatár húzódik, s mindenütt pénzt kell átváltani, ha ugyan egyáltalán lehet. Magyarországon jelentős volt az ipari növekedés, meglehetősen nagy az infrastrukturális fejlődés, gondoljunk csak a vasút-, távíró- és telefonhálózatra, és sok új állami intézmény alakult, melyek sok diplomást, közte természettudományost igényeltek. Volt persze bőven árnyoldal is, de ezek nemigen értek el a pesti belvárosig, még kevésbé a kémiai tanszékre, ahova Than a kiegészítés előfuvallatakor, 1860-ban lett professzorral kinevezve, nagyon fiatalon. De bármennyire is fiatalon, azért addig is volt és cselekedett. Ideje tehát az elején kezdenem.

Than Károly Óbecsén született 1834. december 20-án. Apja a környékbeli koronauradalom tisztartója volt. A negyedik fiúgyermek volt a családban. A második is bevonult a magyar művelődéstörténet halhatatlanjai közé, Than Mór, a neves festőművész, történelmi festészetünk egyik nagyjá, kinek freskói Operaházunkat és a Vigadót díszítették, és számos festményét őrzik múzeumaink.

Than Károly négy helyen is járt gimnáziumba: Szabadkán, Kalocsán, Szolnokon és Becskereken. Nem tudjuk miért váltogatta ennyire iskoláit, mikor a család változatlanul Becsén élt. Hatodikos korában érte az 1848-as forradalom kitörése. Az év nyarán már folyt a szabadságharc. Honvédcsoportok táboroztak Becsén is, Thanéknál egy Böhm nevű tüzérszázados volt beszállásolva. A vakáción levő 15 éves Károly gyerek szívesen járkált vele az ágyúk körül, aztán ősszel közölte, hogy ő is elmegy a tüzerekkel tüzerinasnak. A szülők, kiknek már 3 fia állt be honvédek, riadtan tiltakoztak, de hiába. A gyerek elment az alakulattal. Böhm megígérte, hogy gondja lesz rá. Sokáig nem tehette, mert hamarosan elesett egy ütközetben. A fiú továbbvonult a haddal. Gyakran mesélte később, hogy milyen csatában volt, s hogy ott volt 1849-ben Zsibónál is, ahol az erdélyi sereg végül letette a fegyvert. A gyereket rögtön elengedték, elindult hazafelé. Körösladányban kötött ki elsőre, a rokon Lengyel családnál, melyből szintén

két neves kémikus professzor származott eddig, az egyiket, a fiatalot, itt üdvözölhetem tisztelettel a teremben.

Rossz hírek várták: édesanyja meghalt, édesapja elvesztette állását, s még nem talált újat. *Tha n Károly* nem tehetett mást, saját lábára állt, patikába állt be segédnek, először Körösladányban, majd Hódmezővásárhelyen, végül az előírt gyakornoki vizsga letétele után, Szegeden. A patikában ismerkedett meg a kémiával, s kedvelte meg azt. Munka mellett elvégezte a még hiányzó két gimnáziumi osztályt, és 1855-ben leérettségizett. Bécsbe ment az egyetemre. Sokan tették ezt akkor, hogy Bécsbe, vagy ha tehetősebbek voltak, valamelyik német egyetemre mentek tanulni. A szabadságharc bukása után ugyanis a németet tették a tanítás nyelvévé a magyar főiskolákon, így az egyetemen, bizony nagyon szegényesen felszerelt és egyáltalán nem nagy hírű pesti egyetemen is. Ha pedig már így is, úgy is németül kell tanulni, miért ne tegyék akkor már ezt egy jobb egyetemen - így gondolkodtak ifjaink. *Tha n* orvosnak indult, de végül is gyógyszerészetet végzett, s szerezte meg doktori oklevelét 1858-ban. A kémia professzora, *Redtenbacher* asszisztenséül fogadta, sőt kijárt neki a bécsi minisztériumtól egy 1000 forintos - persze akkori forintos, 1 forint később 2 korona lett - ösztöndíjat. Evvel *Tha n Károly* Heidelbergbe ment, ahol fizika előadásokat hallgatott *Kirchhoff*től, matematikát *Cantortól*, s főként kémiát *Bunsentől*, akinek laboratóriumában is dolgozott.

Bunsen hírneve tetőpontján volt. Legnagyobbat az analitikai kémiában alkotta, ahol nevét máig sok módszer és eszköz hirdeti. A pontos kísérleti munkát becsülte, az elméletektől viszont irtózott. A szerves kémia akkor elméletdömpinget élt át. Még nem volt meg a vegyérték fogalma, s a legkülönbözőbb nézetek álltak párhuzamosan fenn a szerves vegyületek szerkezetét illetően.

"A szerves kémia teljesen megőrjíti az ember. Olyan trópusi őserdőre emlékeztet, mely tele van a legmeglepőbb dolgokkal, óriási és végtelen bozót, ahova rettegve lép be az ember" - írta egy kortárs. *S Bunsen*, aki szerint egy egyszerű ténymegállapítás többet ér akárhány legszebb elméletnél, nem lépett be ebbe a bozótba.

Bunsen nagy hatással volt *Tha nra*; a kísérleti munka precizitása, a legmeggondoltabb következtetés, a megragadott kérdések módszeres végigvizsgálása egyaránt jellemezte *Bunsent* és *Thant*. Meg az is, hogy *Tha n*, aki pályáját *Redtenbacher* mellett ugyan szerves kémiával kezdte, s aki pályája folyamán a kémia legkülönbözőbb ágaiban alkotott ma-

radandót, szerves kémiával sosem foglalkozott többé. Pedig addigra már rendbe rakták a trópusi őserdőt, széles utakat tártak fel, melyeken a kémikusok többsége haladt Európában, az akkor legkönnyebben ezeken elérhető sikerek felé. S talán mert a tekintélyes Than professzor is rendre Bunsenhez küldte tanulmányútra tanítványait, a szerves kémia nagyon soká elhanyagolt terület maradt hazánkban, úttörői Illosvay, még inkább Fabinyi volt, akik már nemcsak Bunsenhez mentek, mert az akkor már visszavonult, hanem Baeyerhez is. Ez mindenesetre csak egy hipotézisem, biztos volt sok más oka is a szerves kémia hazai lemaradásának. Tanulmányútja során Than párizsi intézeteket is röviden meglátogatott, és megismerkedett neves francia tudósokkal.

1859-ben visszatért Bécsbe, Redtenbacherhez tanársegédnek. Magántanári képesítést nyert, és kémiai analízisből hirdetett előadásokat.

Közben idehaza elkezdtek enyhébb szellők fújdogálni, Bach és rendszere megbukott, jött a provizórium, egy összehívott országgyűlés, Deák felirati javaslata, udvar és nemzet már tárgyalásban voltak egymással. Eltartottak ugyan még ezek néhány évig, voltak visszaesések is, de voltak időközben a nemzet békítését célzó rendelkezések is, nyilván azért, hogy a politikai engedményeknél annál kevesebbet kelljen engedni. Ilyen engedmény volt 1860-ban a magyar nyelvű tanítás visszaállítása országunkban.

Igen ám, de közben kineveztek olyan professzorokat is, akik egyáltalán nem tudtak magyarul. Ezek közé tartozott a kémia professzora is, Theodor Wertheim. Őt áthelyezték Grácba, és kiírták a pályázatot a kémia tanszékre. Than kapott biztatást, hogy pályázzon. Redtenbacher és Bunsen meleg ajánlást csatoltak pályázatához. Than Károlyt 1860-ban, 25 éves korában a pesti egyetemen a kémia rendkívüli, 1862-ben 27 évesen nyilvános rendes tanárává nevezték ki. Nagyon fiatalon lett professzor. Hosszú jövő, hosszú alkotás lehetősége állt előtte. No persze, nem volt ez akkoriban olyan rendkívüli dolog. Sokan lettek akkoriban fiatalon professzorok, pl. Szily Kálmán 31, Eötvös Loránd 23, Wartha Vince 24, Schenek István 30, Lengyel Béla 28 évesen; hogy csak a hozzám közelebb álló szakterületeket említsem. Nagy politikai változások fiatal embereknek mindig nagy lehetőségeket nyitnak, az idősebbek bizonyára emlékeznek is egy ilyen korszakra. Akkor meg pláne nagy volt a lehetőség, hiszen olyan kevés volt a természettudományos képzettségű magyar diplomás, s hirtelen relatíve sok kellett belőlük.

A tanszék, melyet Than elfoglalt, akkor már a bölcsészeti karhoz tartozott, miután közel 80 éven át korábban az orvoskaré volt, s annak a

mai Semmelweis utcában levő épületében volt még mindig elhelyezve. Ócska volt, szűk és korszerűtlen. T h a n így emlékezett meg róla: "Tíz évvel ezelőtt, midőn a kir. magyar egyetem tanszékét elfoglaltam, egy kis vegyészeti dolgozdat vettem át, a tanterem 90 hellyel bírt, a folyosókon pedig mindössze 15 dolgozó asztal volt felállítva... Ezen asztalok mindenike négy gyakornok által volt igénybevéve, helyhiány miatt még így is számos gyakornok nem volt felvehető..."

A fiatal professzor első tette felterjesztés volt a Helytartótanácsához új vegytani intézet építése iránt. Túl gyorsan akkor sem határozták el új kémiai épület építését, de a kiegyezés után E ö t v ö s J ó z s e f miniszter végre döntött, és 1868 októberében a Trefort kertben megindult az építkezés. Akkori viszonyokhoz képest nem épült túl gyorsan, mert csak 4 év múlva, 1872-ben indulhatott meg benne a tanítás, s folyik benne mindmáig. A tanszéki és tantermi helyiségeken kívül a professzor hétszobás szolgálati lakása is helyet kapott benne. Itt már aztán lehetett oktatni, volt nagy tanterem (számára túl nagy is, mert feljegyzések szerint T h a n rendkívül halk szavú, távolról már nehezen érthető előadó volt, s a mikrofon még nem volt feltalálva), s voltak megfelelő laboratóriumok, lehetett kutatni! S az lendületesen is folyt. Mai viszonylatban nem írt olyan túl nagyszámú közleményt, összesen 115-öt, de még ebből is le kell vonni néhányat, melyek magyarul és németül, tehát kétszer megjelentek. Németül legtöbbször a Mathematische und naturwissenschaftliche Berichte aus Ungarn c. folyóiratban, amelyik a Magyar Tudományos Akadémia idegen nyelvű tudományos folyóirata volt, a mai Acták elődje, alkotóink munkájának szélesebb körben való megismertetését célozta. Létrejöttében 1882-ben kimagasló szerepe volt T h a n K á r o l y nak is. De visszatérve közleményeire: T h a n nak 2-3 asszisztense volt csak. Hol voltak az akkori létszámok a mai tanszéki létszámoktól! T h a n cikkei rendre egy szerzősek: az ő neve szerepel rajtuk. Voltak persze doktoranduszok is, akik kutattak irányítása mellett. A doktoranduszok is írtak cikkeket: ezekben rendre köszönetet mondanak T h a n K á r o l y professzornak tanácsaiért, jóllehet neve nem szerepel szerzőként, létrejöttükben bizonyára voltak érdemei, ezeket is hozzászámíthatjuk munkásságához. T h a n a kémia igen sok területéről publikált maradandó értékűt, a szervetlen kémiában, az analitikai kémiában s ami a legmeglepőbb, az akkor igen új fizikai kémiában. Nem fogok eredményei ismertetésébe belemenni. Erről az utánam következő előadások fognak részletesebben beszámolni. Feltétlenül meg kell azonban említeni a "Kísérleti chemia elemei" c. kétkötetes könyvet.

Nem siette el. Megírására már 1872-ben felszólítást kapott. Első kötete mégis csak 1897/98-ban, s a második 1906-ban jelent meg.

Itt még a további pályafutásról röviden, melynek során mindent elért, amit tudós akkoriban Magyarországon elérhetett. De nem érte el azt a nemzetközi hírnevet, melyet kétségtelenül kiérdemelt volna, ha nem fordította volna tudatosan figyelmét mindig Magyarország felé, ha nem törekedett volna minden rendelkezésére álló módon a magyarországi tudományos élet fejlesztésének elősegítésére, ha nem publikált volna szinte kizárólag Magyarországon. Hirdette, hogy nemzeti létünk igen nagy mértékben tudományos életünk önálló és erélyes fejlesztésétől függ. Kifejtette, hogy "az önálló tudományos bűvárkodás, valamint a tudományos irodalom művelése nagy állami érdek, minél fogva az államnak semmiféle áldozattól sem szabad visszariadnia annak biztosítására, hogy a professzorok a tanítás mellett zavartalanul kuthassanak is". Közéleti és tudományos érdemeivel mindenesetre elnyerte a kor hazai címeit és kitüntetéseit, beleértve a bárói címet is, bár ezt személyesen már nem érte meg. Az ügy már folyamatban volt, mikor elhunyt, a cím már fiainak jutott. Három fia és két lánya született Klein-schmidt Elvirával 1872-ben kötött sírig boldog házasságából. Már 1860-ban levelező tagjává választotta az Akadémia, pedig akkor még ugyan nem volt miért, hiszen 3 cikkecske állt csupán mögötte, de 1870-ben már jól megérdemelte a rendes tagságot. 1907-ben másodelnök lett. Számos egyéb tudományos-közéleti tisztelet töltött be, elnöke volt pl. a Természettudományi Társulat kémiai-ásványtani szakosztályának, e minőségben lényegében saját pénzével hozta létre az első maradandó magyar nyelvű kémiai folyóiratot 1895-ben, Magyar Kémiai Folyóirat címen. Tagja volt az Országos Közegészségügyi Tanácsnak, az Országos Köznevelési Tanácsnak, és még számos tanácsnak és egyesületnek. 1892-ben a király a főrendiház örökös tagjává nevezte ki. 48 évi professzorság után, 1908-ban kérte nyugdíjazását. Nem várt rá pihenő. Néhány héttel nyugdíjba vonulása után, 1908. július 5-én hunyt el. A Magyar Tudományos Akadémia csarnokában felállított ravatalról kísérték a Kerepesi temetőben a főváros által adományozott díszsírhelyre.

1-AROXI-SZILATRÁNOK ÉS 1-ARIL-SZILATRÁN-3-ONOK BIOLÓGIAI AKTIVITÁSA *

M. G. VORONKOV, V. B. KAZIMIROVSKAJA,
L. A. MANSZUROVA, T. V. NYEFJODOVA, Je. V. BAHARJEVA,
L. A. AGEJEVA, HENCSEI P. *, NAGY J. *

(SZUTA Szibériai Részlegének Szerves Kémiai Intézete, Irkutszk;
*BME Szervetlen Kémia Tanszék, Budapest)

Érkezett: 1985. január 19-én

B E V E Z E T É S

A szilatránok ($\text{RSi}(\text{OCH}_2\text{CH}_2)_3\text{N}$) a trietanolaminnak és származékainak szilíciummal alkotott heterociklusos belső komplex észterei, jellegzetes kötésszerkezettel és változatos biológiai aktivitással rendelkeznek [1]. A különböző szilatránok legjellemzőbb biológiai hatásai a következők [2-8]:

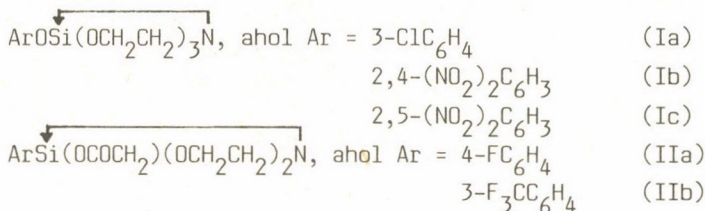
- vörösvértest membrán stabilizátorai
- trombocita aggregáció inhibitorai
- antikoagulátorok
- lipidek savas oxidációjának inhibitorai
- kötőszövetek növekedésének és újraképződésének serkentői
- szőrzetrövelő (pilotróp) hatásúak az állat- és humángyógyászatban
- tyúkok tojáshozamának növelői
- selyemhernyó és szövőlepké selyemtermelésének növelői
- immunitást serkentő hatásúak
- daganatellenes hatásúak
- égési sebek és fekélyek gyógyulását elősegítők
- fehérjék bioszintézisének növelői
- mikroorganizmusok életképességének és növekedésének serkentői stb.

Munkánkban néhány aroxí-szilatrán és aril-szilatrán biológiai vizsgálatának eredményeit ismertetjük: a hemosztázis rendszerekre gyakorolt hatást, a kötőszövet növekedésének és újraképződésének működésére gyakorolt hatást, a pilotróp aktivitást.

*M. G. Voronkov professzornak a BME Szervetlen Kémia Tanszékén 1984. október 18-án tartott előadása alapján.

V I Z S G Á L T V E G Y Ű L E T E K

Az alábbi vegyületeket vizsgáltuk:



Az 1-aroxi-szilatránok (Ia-c) előállítását tetraetoxi-szilánból, tri-etanolaminból és a megfelelő szubsztituált fenolból végeztük, oldószerként xilolt használtunk [9].

Az 1-aryl-szilatrán-3-onok (IIa-b) előállítását az N-bis-(2-hidroxi-etil)-aminoecetsav és a megfelelő trimetoxiszilánok reakciójával végeztük, oldószerként dimetil-formamid és benzol 3:1 arányú elegyét használtuk [10].

A vegyületek átkristályosításához az alábbi oldószereket használtuk: aceton (Ia), etilalkohol (Ib,c), benzol-n heptán elegy (IIa,b).

V I Z S G Á L A T I M Ó D S Z E R E K

A vegyületek toxicitását fehér egereken vizsgáltuk [11]. A koagulációs sajátosságokat, a vörösvértestek ellenállását és a trombociták működési aktivítását házinyúl vérén tanulmányoztuk, amelyet a fül helyi vénájából vettünk, és 9:1 arányban 3,8 %-os nátrium-citrát oldattal kevertünk el. A kötőszövet növekedési-újraképződési működését és a pilotrop aktivitást patkányokon és tengerimalacokon tanulmányoztuk.

Az eritrocita ellenállás, a koagulációs jellemzők és az aggregációs sajátosságok vizsgálatánál az anyagot 0,85 %-os fiziológiás oldatban Tween-80-nal oldottuk és a szubsztráttal 37 °C-on 15 percig inkubáltuk 10^{-4} - 10^{-10} mól/dm³ dózisokban (1:9 arányban). A kontroll mintákba Tween-80-nal egyenértékű mennyiségű fiziológiás oldatot vittünk. Az *in vitro* koagulációs jellemzőket, az újragyűrűsödési időt, a trombin és trombolaszt időt Kluky szerint ismert klasszikus módszerekkel tanulmányoztuk [12-14].

Az antihemolitikus aktivitást a módosított kémiai eritrogram módszere szerint határoztuk meg [15]. Hemolitikumként 0,004 % HCl-t, illetve 0,007 % szaponint tartalmazó oldatot alkalmaztunk. A vegyületek aktivitását a hatékonysági indexszel (IE) jellemeztük, ami a kísérleti minta 50 %-os hemolízise és a kontroll minta 50 %-os hemolízise idejének viszonya. A trombocita

antiaggregációs aktivitás vizsgálatát Born [16] módszere szerint hajtottuk végre. A vérlemezkék működési aktivitását az elektrokinetikus potenciál szerint is értékeltük.

A pilotróp aktivitást tengerimalacokon vizsgáltuk, a szőrzetet részben 2 %-os epiláló kenőccsel távolítottuk el. A módszer hisztológiai magyarázata az irodalomból ismert [17]. A vizsgált vegyületet egy nap múlva az ily módon előkészített bőrre vittük fel 2 %-os lanolin-vazelin alapú kenőcs formájában. Összehasonlításra intakt állatokat alkalmaztunk és olyanokat, ahol az epilált bőrre 3 %-os 1-(klórmetil)-szilatránt vittünk fel, amely anyag kitűnő pilotropikus hatású. A pilotróp (szőrzetnövesztő) hatást azzal az idővel jellemeztük, amely az első szőrzet visszanövéséhez szükséges.

A granulációs szálas szövet képződésére a nyitott bőr folytonossági hiánya - kísérleti modellt használtuk. A narkotizált patkányokon a lapocka közötti felületen az alatta levő izmokig 15 mm-es kör alakú vágást készítettünk. A képződött nyílásba 20 mm-es üveggyűrűt helyeztünk, melynek széle a bőr fölé ért, megakadályozva a lyuk hámosodását. Az operáció után az állatokat külön ketrecben tartottuk. Az (Ia) anyagot naponta 3 %-os kenőcs (linimentum) formájában vittük fel, lanolin és ricinusolaj alapon, 1:3 arányban. Összehasonlításra lanolin-ricinusolaj kenőcsöt, illetve 3 %-os 1-(klórmetil)-szilatrán tartalmú, ugyanilyen alapú kenőcsöt használtunk. Ez utóbbi vegyület jelentős terápiás hatással rendelkezik [18, 19].

A hetedik napon, amikor a granulációs-szálas szövet maximálisan kifejlődött, a gyűrűt eltávolítottuk, az újonnan kifejlődött szövetet óvatosan elkülönítettük az alatta levő rétegtől és megmértük a tömegét. A granulációs-szálas szövet vizsgálatára Szluckij mennyiségi biokémiai elemzés komplex rendszerét használtuk [20].

A szövetben meghatároztuk:

- a dezoxiribonukleinsavat (DNS) - a sejtelemelek mennyiségének mutatóját
- a ribonukleinsavat (RNS) - a bioszintetikus aktivitás jellemzőjét
- a fő fibrinogén fehérje-kollagén tartalom hidroxiprolin értékét
- a nem kollagén természetű fehérje-tirozin tartalmat
- az összes glikoproteid hexózamin összmennyiségét
- a glikóz-aminoglikán tartalom hexuronsav értékét
- a glikoprotein szövetben a hexóz mennyiségét
- az egyik glikoprotein-sziáloglikoprotein osztály sziálsav mennyiségét.

A biokémiai analízis eredményeit 100 g száraz szövetre vonatkoztatva grammban fejeztük ki. Az adatok statisztikus feldolgozására a Wilcoxon-Mann-Whitney féle I-kritériumot alkalmaztuk.

ÉRTÉKELÉS

Az 1. táblázatban a vegyületek előzetes farmakológiai vizsgálatának eredményeit tüntettük fel. Az eredmények alapján a további biológiai aktivitás vizsgálatokhoz az (Ia-c) vegyületeket választottuk ki.

1. táblázat

Szilatránok előzetes farmakológiai jellemzése

Vegyület	LD ₅₀ mg/kg	Mozgékony-sági aktivitás	Légzés- szám	Fájdalmi reflex	Fülkagyló reflex	Következtetés
(Ia)	3000	erős levertség	n*	n	n	viszonylag ártalmatlan
(Ib)	3000	jelentéktelen levertség	n	n	n	viszonylag ártalmatlan
(Ic)	1340	jelentéktelen levertség	szapora légzés	n	n	gyakorlatilag nem toxikus
(IIa)	1445	erős levertség	szapora légzés	n	n	kismértékben toxikus
(IIb)**	1830	levertség	görcsös légzés	n	n	kismértékben toxikus

*n (normális)

**a (IIb) vegyület a görcsös légzésen kívül erős nyálképződést és a bevitel helyén erős ingert vált ki.

A 2. táblázat a vizsgált vegyületek hatását mutatja a hemokoagulációs aktivitásra.

Az összehasonlításként használt kontroll plazmáknál a koagulációs reakció véghezvitele az alábbi értékeket adta:

rekalcifikációs idő: 125[±]8 s

trombin idő: 49[±]2 s

tromboplaszt idő: 40[±]3 s

A 2. táblázat adatai azt mutatják, hogy a vegyületek bevitelét a donork vérplazmájába jelentéktelen hiperkoagulációs irányú elmozdulás követte 10⁻⁴-10⁻⁵ mól/dm³ koncentrációnál.

2. táblázat

Az l-aroxi-szilatránok hatása a házinyúl vérplazmája hemokoagulációs aktivitására
(adatok s-ban)

Vegyület	Teszt	D ó z i s mól / dm ³						
		10 ⁻⁴	10 ⁻⁵	10 ⁻⁶	10 ⁻⁷	10 ⁻⁸	10 ⁻⁹	10 ⁻¹⁰
(Ia)	rekalcifikáció ideje	122 ⁺⁸	124 ⁺⁶	125 ⁺⁷	130 ⁺¹¹	127 ⁺¹⁰	115 ⁺¹²	120 ⁺⁵
	trombin idő	45 ⁺²	46 ⁺²	48 ⁺¹	49 ⁺¹	49 ⁺¹	49 ⁺¹	50 ⁺²
	tromboplaszt idő	38 ⁺¹	37 ⁺²	40 ⁺¹	41 ⁺¹	41 ⁺¹	40 ⁺¹	40 ⁺¹
(Ib)	rekalcifikáció ideje	93 ⁺³	91 ⁺⁴	87 ⁺⁷	91 ⁺⁴	103 ⁺⁴	104 ⁺²	122 ⁺⁷
	trombin idő	39 ⁺²	39 ⁺¹	39 ⁺²	39 ⁺¹	40 ⁺¹	42 ⁺¹	41 ⁺¹
	tromboplaszt idő	44 ⁺²	43 ⁺²	43 ⁺¹	40 ⁺¹	42 ⁺¹	41 ⁺¹	41 ⁺¹
(Ic)	rekalcifikáció ideje	118 ⁺⁸	115 ⁺¹⁰	138 ⁺¹¹	130 ⁺⁴	126 ⁺⁵	123 ⁺⁴	120 ⁺¹²
	trombin idő	42 ⁺²	44 ⁺⁴	47 ⁺²	48 ⁺¹	50 ⁺¹	51 ⁺²	49 ⁺¹
	tromboplaszt idő	34 ⁺¹	36 ⁺²	37 ⁺¹	37 ⁺¹	36 ⁺¹	40 ⁺²	40 ⁺¹

A vörösvértestek (eritrociták) membránjának savas és szaponines hemolízissel szembeni ellenállásának vizsgálatánál megállapítottuk, hogy csak az (Ia) vegyület rendelkezik elegendően alacsony koncentráció (10^{-6} - 10^{-8} mól/dm³) mellett 6-13 %-os antihemolitikus aktivitással, az (Ib) vegyület szétrombolja a vörösvértestek vázát és az (Ic) vegyület nem mutat hatást a hemolízisre (lásd 3. táblázat).

3. táblázat
Az 1-aroxi-szilatránok hatékonysági indexe

Vegyület	Hemolitikum	D ó z i s mól / dm ³						
		10 ⁻⁴	10 ⁻⁵	10 ⁻⁶	10 ⁻⁷	10 ⁻⁸	10 ⁻⁹	10 ⁻¹⁰
(Ia)	HCl	0,87	0,96	1,04	1,10	1,06	1,02	1,01
	szaponinok	1,00	1,00	1,07	1,13	1,04	1,03	1,00
(Ib)	HCl	0,38	0,57	0,87	0,98	0,99	0,99	1,00
	szaponinok	0,10	0,43	0,47	0,79	0,86	0,97	1,00
(Ic)	HCl	0,92	0,94	1,01	1,00	1,00	1,00	1,00
	szaponinok	0,97	0,97	1,01	1,01	1,02	1,00	1,00

A kapott eredmények alapján további vizsgálatok céljaira az 1-(3-klór-fenoxi)-szilatránt (Ia) választottuk ki. A vegyület membrántróp hatása a vérlemez működési aktivitására gyakorolt képességével magyarázható. Az (Ia) vegyület 10^{-4} - 10^{-6} mól/dm³ koncentrációban megakadályozza a trombocita aggregációt és 10-25, illetve 6-9 %-kal megnöveli az elektrokinetikus potenciált. A vegyület pilotropikus aktivitással is rendelkezik. Olyan állatoknál, amelyek (Ia) 2 %-os kenőcsével kezeltünk, a szőrzet növekedése 5 nappal korábban kezdődött, mint az intakt állatoknál és 3 nappal korábban, mint a 3 %-os 1-(klórmetil)-szilatránval kezelt állatoknál. A szőrzet teljes visszaállása tengerimalacoknál az epilálás (szőrtelenítés) után azonos volt a kísérleti csoportban, mint az 1-(klórmetil)-szilatránval kezelt állatoknál (1 hónap múlva). Ahhoz, hogy egyértelműen kijelenthessük: az (Ia) vegyület vagy az 1-(klórmetil)-szilatrán a hatásosabb, hosszantartóbb és részletesebb vizsgálatok szükségesek, hisztológiai módszerek alkalmazásával.

Tanulmányoztuk az (Ia) vegyület hatását olyan kötőszövetek biológiai mutatóira, amelyek aktív növekedés állapotában vannak (granulációs-szálas

szövet). Az (Ia) vegyület kedvező hatást gyakorol a biokémiai mutatókra a placebohoz képest (l. 4. táblázat).

4. táblázat

3 % szilatránt tartalmazó kenőcsök hatása a granulációs
szálas szövetek biokémiai mutatóira

Mutató*	Kontroll	LR (lanolin+ +ricinus- olaj)	LR+3 % (Ia)	LR + 3 % 1- -(klórmetil)- -szilatrán
a szövet tömege g	1,17 [±] 0,01	1,40 [±] 0,07	1,65 [±] 0,81	2,04 [±] 0,20
DNS	2,91 [±] 0,66	2,70 [±] 0,20	3,10 [±] 0,19	3,34 [±] 0,30
RNS	2,37 [±] 0,25	2,31 [±] 0,27	2,56 [±] 0,20	2,88 [±] 0,26
hidroxiprolin	2,04 [±] 0,04	2,20 [±] 0,09	2,86 [±] 0,15	4,03 [±] 0,29
tirozin	2,17 [±] 0,05	3,03 [±] 0,31	3,07 [±] 0,29	3,02 [±] 0,21
hexózaminok	0,57 [±] 0,08	0,87 [±] 0,05	1,16 [±] 0,07	1,23 [±] 0,08
hexuronsavak	0,64 [±] 0,07	0,42 [±] 0,07	0,60 [±] 0,04	0,79 [±] 0,09
hexózok	2,13 [±] 0,17	2,38 [±] 0,18	2,60 [±] 0,17	2,97 [±] 0,23
sziálsav	0,71 [±] 0,12	0,92 [±] 0,12	0,78 [±] 0,06	0,57 [±] 0,06

*a mutatók értékei grammban vannak megadva 100 g száraz zsírtalanított szövetre vonatkoztatva.

Megfigyeltük a kollagén és nem kollagén fehérjék felhalmozódását. Ezen kívül az (Ia) vegyület intenzifikálja az egész növekedési-újraképződési folyamatot a sejt proliferáció útján, erre utal a DNS tartalom növekedése a sejtmagban. Ennek során erősödnek a granulációs-szálas szövetek sejtjeiben a szintetikus folyamatok, amit az RNS tartalom növekedése jelez, továbbá a glikoproteidek és glikózamin analógok növekedése.

A korai hegesedési hatásban az 1-(klórmetil)-szilatrán biokémiai mutatói optimálisabbak az (Ia) vegyületénél. Nagyobb a vezető biokémiai indikátor koncentrációja, a granulációs-szálas szövet kollagén (hidroxiprolin) értéke. A szialoglikoproteinek szövetében a felhalmozódás csökken, ez tükröződik a heveny gyulladásos folyamatok csökkenésében.

A kapott adatok azt mutatják, hogy érdemes folytatni az 1-oxi-szilatránok, különösen az 1-(3-klór-fenoxi)-szilatrán biológiai aktivitás vizsgálatait.

ÖSSZEFOGLALÁS

Munkánkban néhány aroxi-szilatrán és aril-szilatránon biológiai vizsgálatának eredményeit ismertetjük. A vizsgált vegyületek közül az 1-(3-klór-fenoxi)-szilatrán pilotróp aktivitása és a kötőszövet növekedési-újraképződési működésére gyakorolt hatása hasonló az irodalomból már ismert 1-(klór-metil)-szilatránéhoz.

SUMMARY

The results of the biological investigation of some aroxy-silatrane and aryl-silatrane are presented in this paper. Among the investigated compounds the pilotropic activity of 1-(3-chlorophenoxy)-silatrane and its effect upon the growing and regenerating activity of the connective tissue are similar to those of 1-(chloromethyl)-silatrane known already from the literature.

IRODALOM

1. Voronkov, M. G., Djakov, V. M.: Szilatrani. Izd. Nauka, Novoszibirszk, 1978.
2. Voronkov, M. G., Zelčan, G. I., Lukevic, E. Ja.: Kremnij i zszizny. Zinatne, Riga, 1978.
3. Voronkov, M. G.: Biological Activity of Silatrane. In: Biochemistry of Silicon and Related Problems. (Ed.: Bendz, G., Lindqvist, I.) Nobel Foundation Symposium 40. Plenum Press, New York, 1978. p. 395.
4. Voronkov, M. G.: Biological Activity of Silatrane. In: Topics in Current Chemistry, Vol. 84.: Bioactive Organosilicon Compounds. Springer Verlag, Berlin, 1979. p. 77.
5. Nyefjodova, T. V., Sircsin, B., Kazimirovszkaja, V. B., Voronkov, M. G.: Himiko-farm. Zsurn. 18 (3), 319 (1984).
6. Voronkov, M. G., Baharjeva, Je. V., Kuznyecov, I. G.: Dokl. Akad. Nauk SzSzsZR 262, 736 (1982).
7. Manszurova, L. A., Voronkov, M. G., Szluckij, L. I., Bumagina, T. P., Gar, T. K.: Dokl. Akad. Nauk SzSzsZR 262, 1505 (1982).
8. Selkova, T. V., Kazimirovszkaja, V. B., Ljapina, L. A.: Voproszi Med. Himii 29, 118 (1983).
9. Hencsei, P., Bihátsi, L., Kovács, I., Szalay, E., B. Karsai, É., Szölösy, Á., Gál, M.: Acta Chim. Hung. 112, 261 (1983).
10. Popowski, E., Michalik, M., Kelling, H.: J. Organomet. Chem. 88, 157 (1975).
11. Belenykij, M. L.: Elementi kalicsesztszvennoj ocenki farmakologicseszskogo effekta. Himija, Leningrád, 1963. p. 81.
12. Szirman, E.: Problema gematologii (6) 38 (1957).
13. Quick, A.: Am. J. Physiol. 140, 212 (1943).
14. Sigg, B.: Klinische Wochenschrift 30, 205 (1952).
15. Terszkov, I. A., Gitelzon, I. I.: Biofizika 2, 259 (1957).

16. Born, G. V. R.: Nature 194, 927 (1962).
17. Baharjeva, Je. V., Voronkov, M. G., Vaszilcov, M. K.: Bjul. Ekszper. Biol. Med. 95 (5), 100 (1983).
18. Manszurova, L. A., Voronkov, M. G., Szluckij, L. I., Dombrowszka, L. E., Bumagina, T. P.: Bjul. Ekszper. Biol. Med. 95 (3), 100 (1983).
19. Manszurova, L. A., Voronkov, M. G., Szluckij, L. I., Dombrowszka, L. E., Bumagina, T. P.: Bjul. Ekszper. Biol. Med. 95 (9), 97 (1983).
20. Szluckij, L. I.: Biohimija normalnoj i patalogicseszki izmenennoj szoe-dinitelnoj. Leningrád, 1969.
21. Gubler, Je. V., Genkin, A. A.: Primenenije nyeparametricseszkih krite-rijev sztatisztiki v mediko-biologicseszkih iszszledovaniyah. Leningrád, 1973.

FÉMIONOKAT TARTALMAZÓ SZERVES POLIMEREK *

VANCSÓNÉ SZMERCSÁNYI IBOLYA

(Műanyagipari Kutató Intézet, Budapest)

Érkezett: 1985. január 21-én

Iontartalmú polimerekkel az 1950-es években kezdtek el foglalkozni, mikor Brown [1], majd Dolgoplosk [2] olyan karboxil tartalmú elasztomereket állított elő, melyek térhálósítását (kénnel történő vulkánózás helyett) ezen funkciós csoportok és fémoxidok reakciója útján oldották meg.

Szisztematikus vizsgálatok szélesebb körben különféle polimerek és ionok kölcsönhatása területén az 1960-as évek elején indultak. Rövid idő alatt világossá vált, hogy egyes szerves polimer rendszerek már igen kis mennyiségű ion hatására esetenként számottevő tulajdonságváltozást mutatnak. Állíthatjuk, hogy új polimer anyagok előállítására vált lehetővé, és a makromolekuláris tudományok új fejezete kezdődött.

A megjelent közlemények két alapvető irányt tükröznek:

1. Az egyik irányzat szemlélete a tisztán fizikai kölcsönhatáson alapszik, és ellentett ionok semlegesítésére szűkül le a mechanizmus tekintetében [3-5].

2. A másik szemlélet az ionos kölcsönhatás kémiai mechanizmusát a koordinációs kémia módszereivel igyekszik felderíteni, és összefüggéseket keres a kötések jellege és a tapasztalt tulajdonságváltozások között [6-8].

A következőkben megkíséreljük ezeknek a bonyolult rendszereknek összefoglaló jellemzését.

A szerves makromolekulák legtöbb típusa poláris, vagy éppen ionokra disszociálható csoportokat tartalmaz (pl.: észter C=O, C-O-C, CN, alkoholos OH, COOH, SO₃H stb.). Ha ilyen polimer rendszerekbe pozitív (fém) ionokat juttatunk, ion-ion vagy ion-dipól kölcsönhatás lép fel.

*A közlemény a 8. Hochpolymertagung (Lipcse, 1984. április 3-5.) alkalmával elhangzott előadás nyomán.

Ha közelebbről vizsgáljuk a kölcsönhatások mechanizmusát, számos probléma merül fel.

Szerves polimer hordozó szervesetlen ágenssel lép reakcióra. E tényből eredően a szervesetlen, ezen belül a koordinációs kémia törvényszerűségei lennének mérvadók. Olyan egyéni problémákkal találjuk azonban szembe magunkat, melyek sem a klasszikus makromolekuláris kémia és fizika, sem a szervesetlen kémia közvetlen módszereivel nem oldhatók meg: alkalmazott, mondhatjuk új összefüggések, törvényszerűségek feltárása szükséges ahhoz, hogy a jelenségeket értelmezni tudjuk. Néhány példa a különleges viszonyokra:

- az iontartalmú polimer rendszerek legnagyobb részénél nem vizes közeggel van dolgunk;

- a donorcsoportokat polimerek hordozzák, ez egyúttal azt jelenti, hogy egyrészt ezek intramolekuláris kölcsönhatásra léphetnek (induktív effektus), másfelől

- különleges szterikus tényezőkkel kell számolni (pl. a hordozó aktuális konformációja), melyek szintén bonyolítják a viszonyokat.

Úgy tűnik, hogy mindezek ellenére leginkább célravezető a szervesetlen (koordinációs) kémia módszereivel kezdeni a megoldáshoz való közelítést.

Mint ismeretes, kondenzált rendszerekben önálló, szabad ion nem fordulhat elő. Oldatban szolvátburok (vagy ellenion); szilárd állapotban ellenion stabilizálja azt. Pl. Na^+ kation Cl^- ionnal semlegesíthető. Az így képződő hipotetikus NaCl molekula nincs egyensúlyban.

Egyensúlyra való törekvésének következménye háromdimenziós, kristályos szerkezet létrejötte. Ily módon biztosított, hogy - a kristály belsejében - minden Na^+ iont 6 Cl^- ion vegyen körül. A Na^+ koordinációs száma itt a Cl^- ionra nézve 6.

Azonos koordinációs szám nem minden összetételre érvényes. Egyebek között megszabja a központi ion és a donoratom sugarainak aránya. Minél nagyobb a $r_{\text{kation}}/r_{\text{anion}}$ hányados, annál nagyobb a koordinációs szám, azaz annál több anion fér el a kation koordinációs szférájában.

Visszatérve a NaCl példájára, mint láttuk, itt a koordinációs szám: 6, a kisebb átmérőjű oxigén donor esetében azonban a Na kation koordinációs száma 8 is lehet. A legtömörebb elrendeződés eredményezi a legstabilabb szerkezetet.

Kézenfekvő a kérdés, hogy mi történik abban az esetben, amikor az anion szerves polimer lánchoz kapcsolódik, és az ionos kölcsönhatás eredményeként

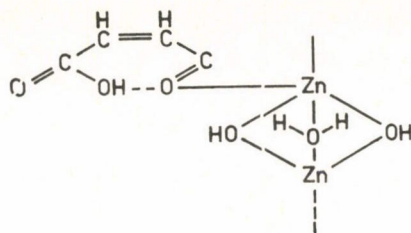
kristályos szerkezet nem jöhet létre sztérikus gátoltság miatt. Ebben az esetben is törekszik a rendszer stabil, egyensúlyi koordinációs szféra kialakítására, jóllehet ehhez - az ismertetett ok miatt - itt csak amorf szerkezet rendelkezhető. Sőt megállapítható, hogy a rendszer mindenekelőtt a központi ion koordinációs szférájának telítésére törekszik, és ha ez külső behatásra meg bomlik, kötősszerkezet átrendeződése árán is telítődik a kation szférája.

IONOGÉN CSOPORTOKAT TARTALMAZÓ POLIMEREK FÉMIONOKKAL KÉPEZETT KOMPLEXEI

Ionképző csoportokat tartalmazó vegyületek ellenionokkal keletkező leg-egyszerűbb polimerjei az ún. halatopolimerek.

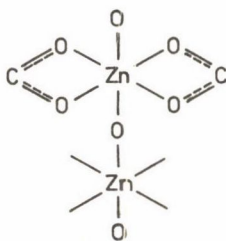
Economy 1970-ben [9] közölte, hogy dikarbonsavak kétértékű fémekkel olvadátkban képezett vegyületei vagy a kristályos dikarbonsavak fémsóinak olvadéka dermedés után amorf polimereket szolgáltat. Elnevezte ezeket a vegyületeket halato (só-) polimereknek.

Laboratóriumunk eredményei alapján ettől a munkától függetlenül, 1971-ben [10], majd később megjelent közleményeinkben [11, 12] arról számoltunk be, hogy amorf polimerek nyerhetők dikarbonsavak kétértékű fémekkel képezett hidrát kristályzaiból, ha a kristályvizet hevítéssel eltávolítjuk. A vízmolekulák eliminációja következtében ligandumhiány lép fel, és hogy a kation koordinációs szférájának telítettsége, ill. az egyensúlyi állapot helyreálljon, kötőssátrendeződés következik be. Adott esetben az új kötősséből fakadó szerkezeti átalakulások olyan sztérikus helyzetet teremtenek, amely gátolja kristályszerkezet kialakulását. Példák: Zn adipát - víz (1/2), Mg maleát - víz (1/4), Ca maleát - víz (1/2). Több információt szolgáltatató modellek a Zn-maleátok [12]. Vizsgálataink folyamán a szóban forgó modellt vizes közegben $ZnCl_2$ vagy ZnO- és maleinsav felhasználásával állítottuk elő. Kör keresztmetszetű szálakból álló, rostos precepitátumot nyertünk. Termikus, infravörös spektroszkópiái, pirolízises gázkromatográfiai és röntgen vizsgálatok alapján a következő megállapításokra jutottunk: A keletkezett primer kristályos termék (I.) összetétele: ZnH (maleát) $(OH) H_2O$. Feltételezett kötősszerkezetét az 1. ábra szemlélteti. 1 mól H_2O/Zn termikus eliminációja után megszűnik a rostos struktúra, a bizonyított kémiai összetétel: II. $ZnH(maleát)OH$. A II. vegyület is kristályos, de kristályszerkezete eltér az I. vegyületétől. Hevítve a II. mintát a központi Zn atomokat



1. ábra

összekötő OH hidakból létrejött vízmolekula, a nem reagált COOH csoportokról pedig H_2 molekulák távoznak. A maradék, új vegyület bito összetétele: $III. Zn_x(maleát)_y O_{x-y}$. A III. vegyület lehetséges kötéselemeit a 2. ábra mutatja. A III. anyag amorf szerkezetű. A Zn központi ionok betöltött koor-

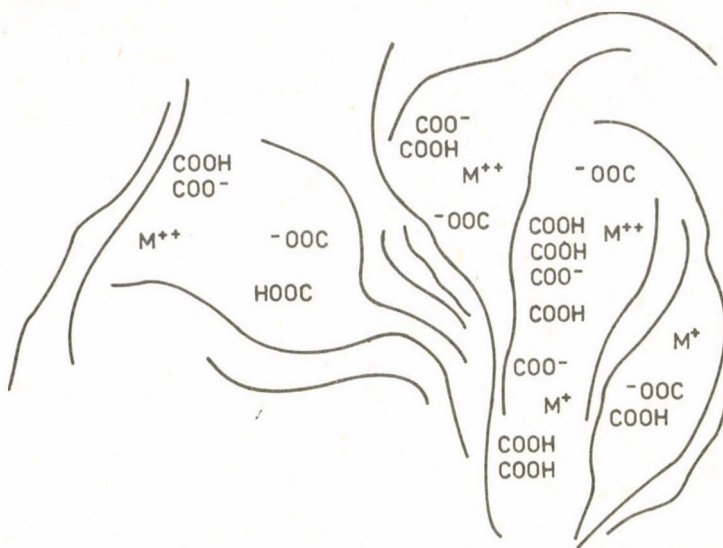


2. ábra

dinációs szférájának tömörsége meggátolja a kristályos szerkezetbe való rendeződést. Látható tehát, hogy a ligandum mennyiségének csökkentése mélyreható változást hozott létre a kémiai és a szupermolekuláris szerkezetben egyaránt.

A bemutatott szemléletet alkalmazva a leginkább vizsgált iontartalmú polimerekre, az ionomerekre, elméleti megfontolások alapján a következő megállapítások tehetők.

Ionomereknél a COOH (vagy egyéb savcsoportok) a komplex képződése előtt általában többé-kevésbé egyenletesen oszlanak el a polimer rendszerben, melyek az esetek túlnyomó részében apolárosak [13, 14]. A COOH csoportok és fémionok reakciójának lezajlása után azonban megváltozik a szupermolekuláris szerkezet. Jellemző ionpárokból álló multipletek, ill. nagyobb méretű aggregátumok, ún. clusterek létrejötte [15, 16].



3. ábra

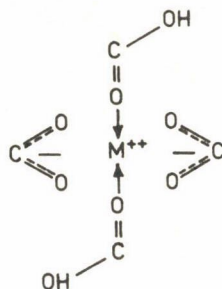
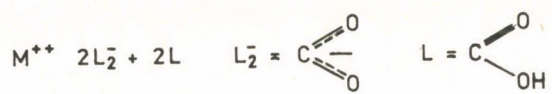
A cluster szupermolekuláris szerkezetére több javaslatot lehet találni. Az alábbiakban bemutatjuk Bonotto és Bonner egy korábbi elképzelését [17] (3. ábra).

Irodalmi adatok értelmében [4] az ionos aggregációk (clusterek) létrejötte és mérete a fémion koncentráció függvénye. Tudomásunk szerint eddig még nem jelent meg közlemény a cluster-képződés részletes mechanizmusára vonatkozóan. Az uralkodó szemlélet [14-17] a jelenlevő ionok semlegesítésén alapszik, és az ionpárokból álló aggregátumok keletkezését az apoláros közeggel magyarázza.

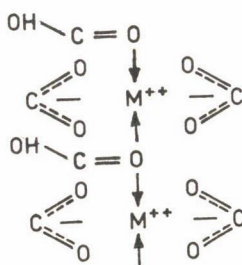
A következőkben javaslatot teszünk a cluster-képződés kémiai mechanizmusára, figyelembe véve a fémionok arányát a $COOH$ csoportokhoz viszonyítva, azaz a savcsoportok semlegesítésének mértékét. A fémion feltételezett koordinációs száma: 6, vegyértékűsége: 2.

1. 50 %-os semlegesítés esetében, a 4. ábrának megfelelően, két karboxilát anion és két nem disszociált $COOH$ csoport tölti be az ion koordinációs szféráját. Ily módon ún. multipletek keletkeznek.

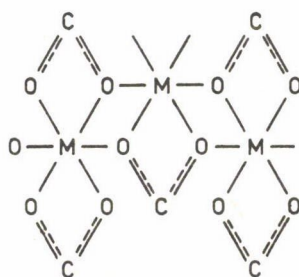
2. Növelve a kation koncentrációt pl. 66 %-os semlegesítésig, a koordinációs szféra telítése csak úgy lehetséges, ha a központi ionokhoz közös neutrális ligandum kapcsolódik (5. ábra). Ily módon lényegében koordinációs polimer-mező jön létre, melyben a fémionokat O hidak kötik össze. Ez a - termodinamikailag kényszerű - formáció már azonosítható a cluster szerkezettel.



4. ábra



5. ábra



6. ábra

3. Tovább fokozva a fémion mennyiségét, további ligandumok válnak közössé a koordinációs igény kielégítésére, fokozva az egyensúly eltolódását az aggregáció irányába (6. ábra).

Ionrácsos kristályszerkezet stabilizációja és a cluster aggregáció stabilitása közt kézenfekvő az analógia. Tsutsui és Tanaka [18] javaslata értelmében iontartalmú polimereknél az ionos kötés-energiára az alábbi összefüggés írható fel:

$$E_I = N \frac{q e^2}{a}$$

N: Avogadro szám, q: a kation töltésszáma, e: elektromos töltés, a: a kation és anion középpontjainak távolsága.

Az összefüggés lényegében azonos egyértékű anion esetére érvényes ionrács rácsenergiájának vonzási (első) tagjával:

$$E = -N \frac{q e^2 A}{a} + \frac{B}{a^n}$$

(A: Madelung f.)

A q/a hányadosnak igen fontos szerepe van ionomerek fizikai tulajdonságai, elsősorban üvegesedési hőmérséklete (T_g) vonatkozásában. Mivel konstans anion-sugárral operálnak, az a tényező a kation sugarát, a q pedig - mint már szó volt róla - a kation töltésszámát jelenti. Ionomerek szintézisének általában alkáli-, ill. alkáli földfém ionokat alkalmaznak. A szóban forgó hányadosnak kétféle vonatkozású effektusa nyilvánul meg a T_g értékekben [19, 20, 21]:

1. Az üvegesedési hőmérséklet, függetlenül a kationok minőségétől, egyenes arányban nő a q/a tényezővel;
2. azonos kation esetében a $T_g - cq/a$ összefüggés közelítőleg egyenesre esik; c: fémkarboxilát koncentráció.

A vázolt összefüggések kémiai okairól nem adnak felvilágosítást a szerzők. Reálisnak tűnik a következő magyarázat.

A q/a hányados a kation töltéserősségét jelenti. Az adott esetben értékének mindenekelőtt kinetikai jelentősége van. Az ionomerek képződési reakciója az esetek nagy részében diffúzió-szabályozott. Szélsőséges esetben a rendszer gyakorlatilag nem éri el az egyensúlyi állapotát: "befagy" a reakció. Erre vezethető vissza az irodalmi közlés [22], melynek értelmében az ionomerek fizikai viselkedését nagymértékben determinálja a rendszer előlétele (pl. kime-

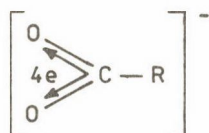
legítés). Véleményünk szerint az egyensúly közelítése a kation töltéserős-
ségének növelésével fokozható. Az egyensúly közelítése pedig - mint láttuk -
nagyobb aggregátumok képződésének, tehát a T_g növekedésének irányába hat.

Másik összefüggés a koordinációs kötések létrejöttével, ill. a cluster-
képződmény stabilitásával kapcsolatos. Mint ismeretes, neutrális ligandum
koordinációja együtt jár annak polarizációjával. Minél kisebb a kation át-
mérője, annál nagyobb a polarizáló hatása. Ez a körülmény is elősegíti a
rendszer közelítését az egyensúlyi állapothoz. A kation méretének csökkené-
sével nő tehát az aggregátumképződés valószínűsége, mérete, ill. stabili-
tása.

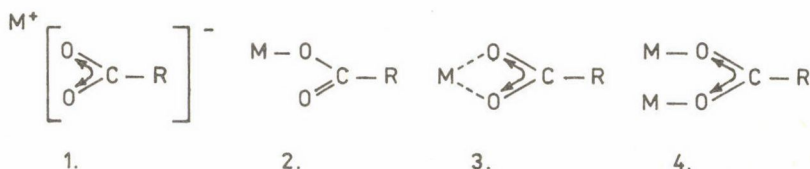
A fenti magyarázat egybevág a cluster-képződésre javasolt mechanizmus-
sal.

Tekintettel arra, hogy az eddigiekben COO^- anionokat tartalmazó polime-
rekről volt szó, érdemes röviden áttekinteni a karboxilát anion fémionokkal
létesített kötéstípusait. Szükséges ugyanis rámutatni arra, hogy fémkar-
boxilátok különböző kötésszerkezetűek lehetnek, és nem minden esetben kép-
viselnek ionos kötést, hanem (az elleniontól függően) többé-kevésbé kova-
lens jellegűek [23].

A COO^- anion mezomeria útján stabilizált és a következő szerkezettel
szimbolizálható:



A negatív töltés egyenletesen oszlik meg mindkét oxigénatomon: ezek ekvi-
valensek. Exakt vizsgálatokkal megállapították [24], hogy karboxil-vegyület
(karbonsav) fém-komplexeinél az alábbi kötéstípusok lehetségesek:

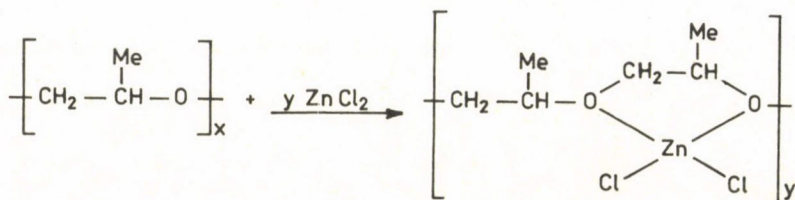


Az 1. kötéstípus ionos kötést szimbolizál. A további típusokban a karboxi-
lát anion mint egyfogú vagy kétfogú ligandum vesz részt a komplex-képzés-

ben. Kétfogú ligandumként való viselkedés esetében kétszeres vagy egyszeres híd jön létre a fémionnal. Ionos kötésre az alkáli fémek, alkáli földfémek hajlamosak, az átmeneti fémek többé-kevésbé kovalens kötetést, és egyúttal nagy stabilitású komplexeket eredményeznek. Az E_1 -re javasolt összefüggés csak ionos kötések esetében lehet érvényes.

POLÁRIS CSOPORTOKAT TARTALMAZÓ POLIMEREK FÉMKOMPLEXEI

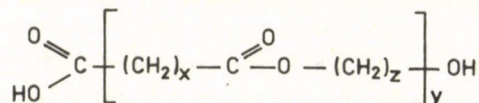
Az eddigiekben tárgyalt iontartalmú polimerek súlypontilag töltéssel rendelkező ligandumot (aniont), ill. ionizálható csoportokat tartalmaznak. Léteznek olyan esetek, amikor a polimerhez nem kapcsolódnak negatív ionok, hanem negatívan polározott csoportok, a donórok. Példák: polivinil-alkohol, poliéterek stb. Konkrét példaként felhozzuk James és munkatársai vizsgálatait [25], melyek értelmében poliéterek és fémhalogenidek kölcsönhatása intramolekuláris kelátképződéshez vezet:



Itt arról van szó, hogy a ZnCl_2 -ban a Zn^{2+} ionnak még két szabad koordinációs helye van, mely a polimer éterkötésű 2 oxigén donoratomjával telíődik, így módon intramolekuláris kelátot hozva létre. A reakció alapvető feltétele, hogy a kristályos só, ZnCl_2 , oldódjék a rendszerben (a szolvatációs energia nagyobb legyen a rácsenergiánál).

IONKÉPZŐ ÉS POLÁRIS DONORCSOPORTOKAT TARTALMAZÓ POLIMEREK FÉMKOMPLEXEI

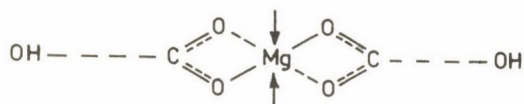
Disszociáló és semleges ligandumokat egyaránt tartalmaznak COOH terminális csoportokkal rendelkező poliészterek:



A donorerősség és egyúttal a koordináció sorrendje [25]: $\text{COO}^- > \text{alkohol OH} > \text{észter C=O}$.

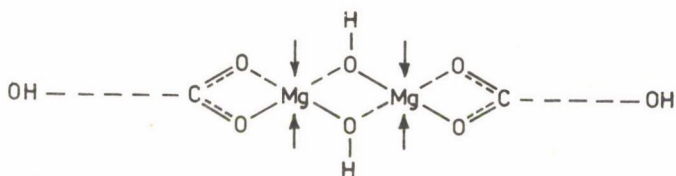
Az alkalmazott fémion koordinációs száma, koncentrációja és sztérikus tényezők határozzák meg a létrejött koordinációs polimer kémiai szerkezetét. Pl. Mg^{2+} ionnal (koordinációs száma általában 6) laboratóriumunk az alábbi kötéseket igazolta az ionkoncentráció függvényében, MgO -dal, apoláros vagy gyengén poláros oldószer jelenlétében lefolytatott reakció eredményeként [26, 27]:

0,5 mól Mg /1 mól COOH (ekvivalens arány) dikarboxilát képződésnek kedvez:



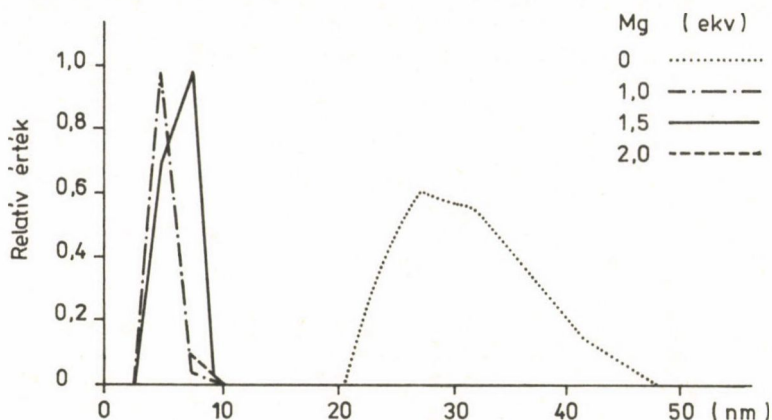
A fenti esetben a központi Mg ion még további két szabad koordinációs funkcionalitással rendelkezik. Ebből egyet leköt a reakcióban keletkezett vízmolekula ($2 \text{COOH} + \text{MgO} \longrightarrow \text{Mg}^{2+} + (\text{COO}^-)_2 + \text{H}_2\text{O}$), a maradék helyre pedig a láncvégi OH kapcsolódik. Ily módon megnövelt móltömegű és láncelágazásokat tartalmazó polimer keletkezik.

1 mól Mg /1 mól COOH ionkoncentráció esetében karboxiláto-hidroxo-komplexek jönnek létre, melyekben Mg ionokat kettős OH hidak kapcsolnak össze:



Mivel az ionok mennyiségének növelésével a koordinációs funkciós helyek koncentrációja fokozott mértékben nő, a jelen levő láncvégi OH csoportok már nem tölthetik be maradéktalanul a koordinációs szférát, ezért sor kerül az észter C=O csoportok kapcsolódására is. Ily módon különböző jellegű és erősségű kötéseket tartalmazó, bonyolult szerkezetű, térhálós (intermolekuláris) kapcsolatokat is tartalmazó rendszer keletkezik, melynek egyensúlyi állapotát (stabilitását) komplex egyensúlyok egymással is összefüggő sorozata határozza meg.

Mint látható, poliészterek Mg komplexeinek kémiai felépítése az ionkoncentrációtól függő változást mutat a bázis-polimerhez viszonyítva.

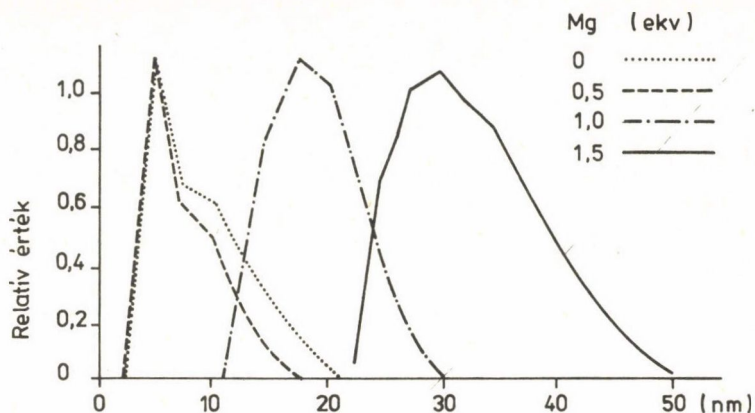


7. ábra

koncentrációtól függő változást mutat a bázis-polimerhez viszonyítva.

Kérdés, hogy mi történik a szupermolekuláris szerkezettel? Elektronmikroszkópos [28], nagy- és kisszögű röntgendiffrakciós vizsgálataink azt igazolták, hogy a morfológia is számottevő mértékben módosult [29]. Ezzel az alkalommal a kisszögű röntgen-vizsgálatok leginkább figyelemre méltó eredményeit vázoljuk [30]. Ezek a következő rendszerekre vonatkoznak:

1. Apoláros oldószer (sztírol vagy toluol; poliészter : oldószer súlyaránya : 65 : 35) jelenlétében, különböző sztöchiometriai arányban alkalmazott Mg^{2+} -ionnal képeztük a poliészter komplexeket. A koordináció lezajlása után az oldószer jelenlétében kisszögű röntgen-vizsgálatok alapján meghatároztuk az inhomogenitások méreteloszlási görbéit. Mint a bemutatott 7. ábrán látható, az ionmentes polimer-oldat viszonylag nagy méretű, széles méretintervallumban (20–50 nm) megoszlott diszkontinuitásokat tartalmazott. A polimer Mg komplexeinek oldata ezzel szemben szűk mérethatárok között (2–10 nm) jelentkező részecskékre utalt. Az eredményeket az oldat szerkezetének változására vezettük vissza, mely összefügg azzal, hogy a komplexek szolvatációja ez esetben apoláros oldószerekben növekszik az eredeti polimeréhez képest. Ezért az iontartalmú polimer oldatának homogenitása jobb, mint az ionmentesé. Ezzel a magyarázattal egybevégt az a vizsgálati eredmény, mely szerint a koordinációs reakció folyamán az oldat nagymértékű térfogatkontrakciót mutatott, mely esetenként az 5 tf. %-ot is meghaladta



8. ábra

[30]. Az oldószermentesített minták térfogatsúlya azonban nem tért el a polimerből és fémionból számolt additivitástól.

2. Az oldószer gondos eltávolítása után végezve a poliészter és komplexeinek röntgen-analízisét, a helyzet éppen fordított (8. ábra). Nevezetesen, az ionmennyiség növelésével nőtt a diszkontinuitások átlagmérete, és azokon belül csökkent a mérethomogenitás. Nem lehet kétséges, hogy itt a szolvatációs hatás megszűnésével lehetőség van aggregátumok létrejöttére, annál inkább, minél nagyobb az ionkoncentráció. Az aggregátumok létrejöttének feltétlenül bonyolult kémiai mechanizmusára, ill. a szerkezetükre vonatkozóan javaslatot ez ideig nem áll módunkban tenni.

A vázolt kép kiegészítéseként szükséges megemlíteni, hogy erősen poláros oldószer (DMF) jelenlétében – fizikai vizsgálatok alapján – megállapítást nyert [31], hogy poliészter molekulákkal lezajló ionos kölcsönhatás nem jön létre, ill. az eredeti szerkezet lebomlik. Nyilvánvaló, hogy itt ligandumcseréről van szó. Mivel ugyanis a DMF ligandum-erőssége nagyobb, mint a poliészter molekula semleges ligandumainak donorerőssége, ez utóbbiak koordinációja megszűnik, és a DMF molekulái erősen kötött szolvátburkot hoznak létre a fémkarboxilát kötések körül.

A rövid összefoglaló célja az volt, hogy vázolja az összefüggéseket az iontartalmú polimerek koordinatív kötése és kémiai szerkezete között, és rámutasson arra, hogy a kémiai szerkezet változásából fakadóan számottevő mértékben módosul a szupermolekuláris szerkezet.

ÖSSZEFOGLALÁS

Egyre több figyelmet szentelnek a kutatók polimerek és ionok reakciójának vizsgálatára. Ezek a kölcsönhatások új makromolekuláris rendszerek előállításához vezettek. A szóban forgó rendszerek jellemzése kapcsán két alapvető koncepcióval lehet találkozni, ezek a következők: a kölcsönhatások leegyszerűsítése az ellentétes ionok semlegesítésére; a kölcsönhatások vizsgálata a koordinációs kémia módszereinek felhasználásával. Ebben az összefoglalóban a leginkább jellemző példákat válogattuk ki azzal a céllal, hogy bemutassuk az összefüggéseket a kötések típusa, a kémiai szerkezet és a morfológia között.

SUMMARY

Investigations involving interactions of polymers with ions resulting in new macromolecular systems attract much attentions at present. Two basic concepts are dominant: reduction of the interactions on simple neutralization of the counter ions; the analysis of the interactions by the mean of the coordination chemistry. In this review the most interesting examples are underlined concerning the correlations between the nature of the bonds, chemical structure and morphology.

IRODALOM

1. Brown, H. P., Duke, N. G.: Rubber World 130, 784 (1954).
2. Dolgoplosk, B. A.: Rubber Chem. Techn. 32, 321 (1959).
3. Longworth, R.: Thermoplastic Ionic Polymers: Ionomers, in Holliday L.: Ionic Polymers, Applied Sci. Publ. LTD London, 1975.
4. Eisenberg, A., King, M.: Ion-Containing Polymers, Academic Press, Inc., New York, 1977.
5. MacKnight, W. J., Earnest, T. R.: J. Polym. Sci. Macromol. Rev. 16, 41 (1981).
6. Marinsky, J. A.: Coordination Chem. Rev. 19, 125 (1976).
7. Kaneko, M., Tsuchida, E.: J. Polym. Sci. Macromol. Rev. 16, 397 (1981).
8. Bekturov, E. A., Bimendina, L. A.: Advances in Polym. Sci. 41, 99 (1981).
9. Economy, J., Mason, J. H., Wohrer, L. C.: J. Polym. Sci. A-1, 8, 2231 (1970).

10. Vancsóné Szmercsányi, I.: Polikondenzációs Mikroszimpozion, Kiev, 1971; megjelent: Vysokomol. Soed. 15, 380 (1973).
11. Vancsóné Szmercsányi I.: Magyar Kémiai Folyóirat 87, 241 (1981).
12. Vancsóné Szmercsányi I., Kalló D.-né: Magyar Kémiai Folyóirat 88, 437 (1982) és J. Polym. Sci. Polym. Chem. Ed. 20, 639 (1982).
13. Rees, R. W., Vaughan, D. J.: Am. Chem. Soc. Div. 6, 287 (1965).
14. Phillips, P. J., MacKnight, W. J.: Polymer Letters 8, 87 (1970).
15. Eisenberg, A.: Macromolecules 3, 147 (1970).
16. MacKnight, W. J., Taggart, W. P., Stein, R. W.: J. Polym. Sci., Polym. Symp. 45, 113 (1974).
17. Bonotto, S., Bonner, E. F.: Macromolecules 1, 510 (1968).
18. Tsutsui, T., Tanaka, T.: Polymer 18, 817 (1977).
19. Eisenberg, A., Farb, H., Cool, L. G.: J. Polym. Sci. Part A-2, 4, 855 (1966).
20. Pfeiffer, D. G.: Polymer 21, 1135 (1980).
21. Matsuura, H., Eisenberg, A.: J. Polym. Sci. Polym. Phys. 14, 773 (1976).
22. MacKnight, W. J.: Am. Chem. Soc. Polym. Preprints 11, 504 (1970).
23. Herzog, S.: in Neuere Entwicklungen der anorganischen Chemie. - VEB Deutscher Verlag der Wissenschaften, Berlin, 1974.
24. Fichte, B.: in Neuere Entwicklungen der anorganischen Chemie. - VEB Deutscher Verlag der Wissenschaften, Berlin, 1974.
25. James, D. B., Wetton, R. E., Brown, D. S.: Polymer 20, 187 (1979).
26. Szilágyi Á., Vancsóné Szmercsányi I., Izvekov, V.: Magyar Kémiai Folyóirat 87, 209 (1981) és J. Polym. Sci. Pol. Chem. Ed. 18, 2803 (1980).
27. Szilágyi Á., Vancsóné Szmercsányi I.: Magyar Kémiai Folyóirat 88, 481 (1982) és J. Polym. Sci. Polym. Chem. Ed. 21, 2225 (1983).
28. Vancsóné Szmercsányi I., Székely Pécsi Zs., Kalló A.: Magyar Kémiai Folyóirat 85, 549 (1979) és J. Polym. Sci. Polym. Symp. 68, 43 (1980).
29. Székely Pécsi Zs., Vancsóné Szmercsányi I., Cser F., Varga J., Belina K.: J. Polym. Sci. Polym. Phys. Ed. 19, 703 (1981).
30. Vancsóné Szmercsányi I., Bodor G.: megjelenés alatt.
31. Chang Dae Han, Kwok-Wai Lem: J. Appl. Polym. Sci. 28, 763 (1983).

KAPILLÁRIS MÖSSBAUER SPEKTROSKÓPIA -
"SZOMJAS ÜVEG" HORDOZÓBAN KÖTÖTT FOLYADÉKOK VIZSGÁLATA*

BURGER KÁLMÁN

(JATE Szervetlen és Analitikai Kémiai Tanszék, Szeged)

VÉRTES ATTILA

(ELTE Radiokémiai Laboratóriuma, Budapest)

Érkezett: 1985. március 14-én

BEVEZETÉS

A Mössbauer spektroszkópia [1, 2] visszalökődésmentes γ -sugár rezonancia abszorpción alapul, mely akkor jöhet csak létre, ha mind a Mössbauer-forrás, mind a vizsgálandó anyagból készült abszorbens merev rácsban megkötve helyezkedik el. Ezért e nagy teljesítőképességű szerkezetvizsgáló eljárás kizárólag szilárd minták vizsgálatára volt alkalmas.

Az oldatok és egyéb folyadékok szerkezetvizsgálatában érdekelt kutatók már korábban célul tűzték ki a Mössbauer spektroszkópia alkalmazását folyadékrendszerek tanulmányozására. A visszalökődésmentes γ -sugár rezonancia-abszorpció biztosítására a vizsgálandó folyadékot gyorsfagyasztással üvegszerű jéggé alakították [3, 4]. Feltételezve, hogy a fagyasztás során, ha annak sebessége eléggé nagy, a Mössbauer atomok közvetlen környezete nem változik, a fagyasztott rendszerre nyert Mössbauer-paraméterekből az eredeti oldat vagy folyadék szerkezetére lehet következtetni [5]. Ez utóbbi feltételezés szigorúan véve csak kinetikailag inert rendszerekben igaz. A fagyasztással járó hőmérsékletcsökkenés okozta változások (egyensúlyok eltolódása, új részecskék, pl. polimerek képződése stb.) az egyértelmű értékelést sokszor bizonytalanná teszik. Ezért az oldatkémiában érdekelt kutatók régi vágya volt a vizsgálati módszertan olyan módosítása, mely folyadékok fagyasztás nélküli rögzítésével teszi lehetővé azok vizsgálatát. (Nagy

*Előadva a Veszprémi Akadémiai Bizottság ülésén (Burger K.) 1984. szeptemberben, és Leningrádban (Véres A.) 1983. júniusban.

viszkózitású oldatokban már korábban is lehetséges volt a visszalökődésmentes γ -sugár rezonancia abszorpció.)

Turkevich [6] NMR vizsgálatai azt mutatták, hogy a 4 nm pórusméretű porózus üveg (Corning-Vycor 2930 "szomjas üveg") pórusaiban elhelyezkedő folyadékok úgy viselkednek a fagyáspontjuk feletti hőmérsékleten is, mintha szilárd halmazállapotúak volnának. Ez vezetett arra a gondolatra, hogy a fenti üveget Mössbauer-méréseknél hordozónak alkalmazva megkíséreljük folyadékok Mössbauer-vizsgálatát. Már az első kísérletek [6] során kitudt, hogy a szomjas üveg hordozóban kötött folyadékban valóban jelentkezett a Mössbauer-effektus. Ezen a felismerésen alapul az a módszer, amely a "Kapilláris Mössbauer Spektroszkópia" (CMS) nevet kapta [7]. Modellrendszereként Mössbauer-aktív izotópokat tartalmazó folyékony vegyületeket és oldatokat alkalmaztunk.

A MÖSSBAUER-EFFEKTUS FELLÉPÉSE A HORDOZÓBAN KÖTÖTT FOLYADÉKBAN

Az alkalmazott modellrendszereket az 1. táblázatban mutatjuk be [7, 8] a mért Mössbauer-paraméterekkel együtt. Az első modellünk, a SnCl_4 , szobahőmérsékleten folyékony halmazállapotú vegyület. A következő három modellünk oldat, melyekben mind az oldószer, mind az oldott anyag folyadék. A következő rendszerek szokványos oldatok.

A porózus üveghordozót a vizsgálat előtt vákuumban szárítottuk, majd a vizsgálandó folyadékokkal telítettük. A részleteket illetően az eredeti dolgozatunkra utalunk [7-10].

Miután szobahőmérsékleten felvettük a minta Mössbauer-spektrumát, a hordozót folyékony nitrogénbe merítettük, majd a kriosztáthoz illesztettük, s a fagyasztott folyadék Mössbauer-spektrumát is regisztráltuk. Az utóbbi, összehasonlítva a korábbi oldatkémiai vizsgálataink során [3] alkalmazott gyorsfagyasztási módszerrel megszilárdított ugyanezen oldat spektrumával közvetlen tájékoztatást nyújtott a Mössbauer-aktív vegyület és az üvegfelület közötti kölcsönhatásra, ill. ennek a Mössbauer-paraméterekre gyakorolt hatására.

A modellek tulajdonságaitól függően a Mössbauer-színképek háromféle viselkedést mutattak (1. ábra).

a) a Mössbauer-aktív vegyület adszorbeálódott az üveghordozó pórusainak felületén. A Mössbauer-spektrum csak egyféle olyan részecske jelenlétére utal, amely nagyfokú kölcsönhatásban van a felülettel. A $\text{Fe}(\text{CO})_5$ esetében

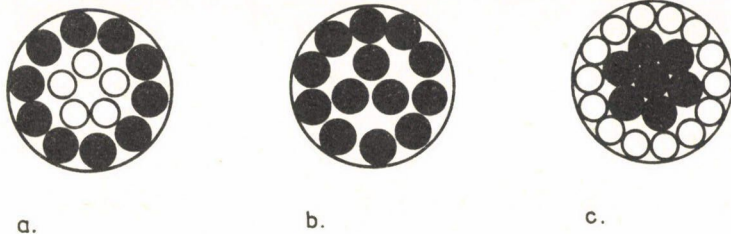
1. táblázat

A Kapilláris Mössbauer Spektroszkópia első modell rendszerei és a Mössbauer-paraméterek*

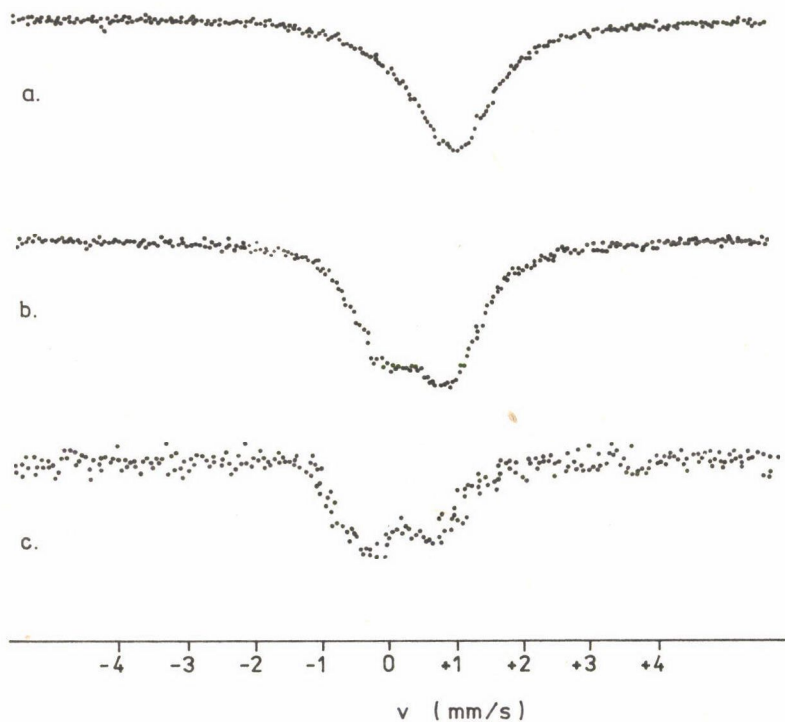
Modell rendszer	Szomjas üvegben megkötve				Fagyasztott oldat	
	IS	293 K Intenzitás	IS	80 K Intenzitás	IS	80 K Intenzitás
SnCl ₄	0,72 -0,20	0,029 0,023	0,82 -0,02	0,15 0,11	0,80	0,297
Fe(CO) ₅ CH ₃ OH-ban	0,35 (QS 0,79)	0,003	0,47 (QS 0,84)	0,01	-0,08 (QS 2,52)	0,31
Sn(CH ₃) ₄ CHCl ₃ -ban	0,10	0,021				
SnCl ₄ vízben	-0,02	0,007	0,20	0,32	0,24	0,1
SnI ₄ CCl ₄ -ban	-0,04	0,011	0,13	0,138	1,60	0,07
FeSO ₄ vízben	1,25 (QS 3,14)	0,008			1,35 (QS 3,28)	0,08
Fe(dip) ₃ ²⁺ vízben	0,30 (QS 0,30)	0,002	0,35 (QS 0,33)	0,021	0,35 (QS 0,34)	0,022

*IS = izomer eltolódás, mm s⁻¹

QS = kvadrupolus felhasadás, mm s⁻¹



1. ábra. A szomjas üveg pórusaiban kötött molekulák elhelyezkedése.
○ oldószer, ● oldott anyag

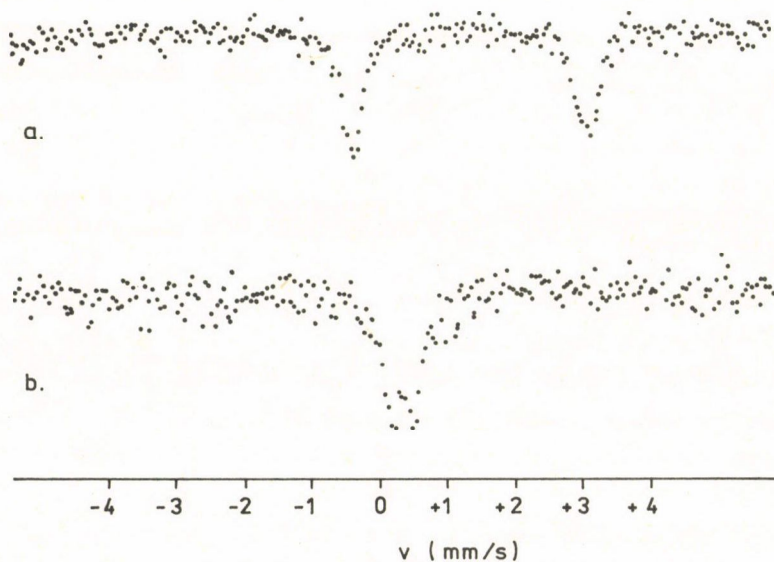


2. ábra. Az ón(IV)-klorid Mössbauer spektruma:
a) fagyasztott állapotban, b) az üveg hordozóban megfagyasztva és
c) az üveg hordozóban szobahőmérsékleten

pl. a 2,52 mm/s kvadrupolus-felhasadás érték, amelyet a fagyasztott folyadékánál mértek 0,7 mm/s-re csökkent a hordozó pórusaiba ágyazott $\text{Fe}(\text{CO})_5$ -ra gyakorolt felületi hatás következtében (1. ábra A modell).

b) A Mössbauer-spektrum kétféle részecske jelenlétére utal: az egyik az üvegfelületen adszorbeálódott, a másik az üveg belsejében helyezkedik el (1. ábra B modell). Az utóbbi Mössbauer-paraméterei csak a hőmérséklet-eltolódásban különböznek a fagyasztott állapotban mért paraméterektől. Ezt a jelenséget a szobahőmérsékleten folyadék halmazállapotú ón(IV)-klorid esetében tapasztaltuk (2. ábra).

c) Vizes oldatokban az oldószer bevonja a pórusok felületét a hordozókban, és a Mössbauer-spektrumok csak egyféle részecske jelenlétére utalnak (1. ábra C modell). A hordozó pórusaiba ágyazott 0,5 mól dm^{-3} FeSO_4 oldat Mössbauer-paraméterei szobahőmérsékleten megegyeztek a $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ kristályokéival. (Ismeretes, hogy mind a vizes FeSO_4 oldat, mind a $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ kristályok $\text{Fe}(\text{H}_2\text{O})_6^{2+}$ részecskék formájában tartalmazzák a vasat.) A Mössbauer-adatok tehát e rendszerben semmilyen kölcsönhatást nem mutattak a vas és az üvegfelület között. Hasonló viselkedésre utal a vas- α, α' -dipiridil komplex vizes oldatának Mössbauer-spektruma is (3. ábra).



3. ábra. A vas(II)-szulfát (a) és a vas(II)- α, α' -dipiridil komplex (b) vizes oldatainak Mössbauer-spektrumai. Szobahőmérsékleten a szomszagos üveg hordozóban rögzítve az oldatmintákat

Nyilvánvaló, hogy az üvegfelületen adszorpcióval rögzített Mössbauer-aktív folyékony vegyületek visszalökődésmentes γ -sugár rezonancia abszorpcióban vehetnek részt a felülettel való fokozott kölcsönhatásuk következtében; erre utal a Mössbauer-paraméterek jelentős változása is. Továbbra is kérdéses azonban, hogy mi tette lehetővé a Mössbauer-effektust olyan részecskék esetében, amelyek nincsenek közvetlen kapcsolatban és kölcsönhatásban a hordozó belső szilárd felületével.

A kérdés megvilágítása érdekében modellszámításokat végeztünk [9], feltételezve, hogy a pórusokban (az átlagos pórusméret 4 nm) a helyhiány és a pórusfalak keménysége gátolja meg a visszalökődést. A számításhoz nem vettünk figyelembe a Mössbauer-aktív molekula és a hordozó között sem kémiai, sem fizikai kölcsönhatást. Az eredményeket illetően az eredeti dolgozatra [9] hivatkozunk.

VIZES OLDATOK CMS VIZSGÁLATA

Mivel a felületi hatástól látszólag független paramétereket vizes oldatokban sikerült kapnunk, s minthogy az ilyen oldatoknak jól ismert hidrogénkötésű klaszter szerkezete van [11], nem hagyható figyelmen kívül az üvegfelületen adszorbeálódott vízréteg és a szolvatált részecskékben megkötött víz hidrogénkötésű vízhidakon keresztül létrejövő kölcsönhatása [11]. Ennek tanulmányozására ón(IV)-klorid vizes oldatait használtuk modellnek. Ebben a rendszerben mind az oldott anyag, mind az oldószer szobahőmérsékleten folyékony halmazállapotú. A vizsgálati eredményeket a 2. táblázat, egy jellemző spektrumsort a 4. ábra szemléltet [10].

Összehasonlítva a fagyasztott rendszerekre mért két-két izomer eltolódás értéket, a) a hordozó pórusaiba ágyazott folyadékét és b) a korábban használt gyorsfagyasztási módszerrel megszilárdított folyadékét, látható, hogy az előbbi folyadékánál az izomer eltolódás (IS) értékek kisebbnek bizonyultak, mint az utóbbinál. A két megfelelő IS érték közti különbség (0,04-0,10 mm/s) alig volt nagyobb, mint a kísérleti hiba ($\pm 0,02$ mm/s), mégis kölcsönhatásra utalt az üveghordozó és az ón(IV) között. Mivel az SnCl_4 és az üvegfelület közvetlen kapcsolata sokkal nagyobb különbségeket eredményezett (0,82! mm/s), a vizes oldatra mért adatok világosan mutatják, hogy az oldott anyag csak lazán kötődik az üvegfelülethez (pl hidrogénkötésű vízmolekula-hidakon keresztül).

Oldatszerkezeti vizsgálatokból ismert, hogy vizes oldatban a hidratált

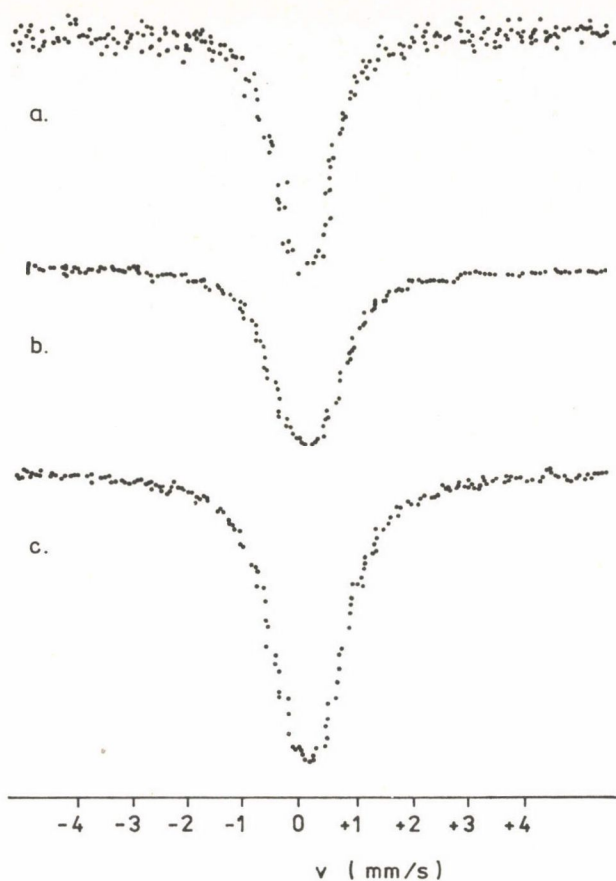
2. táblázat

Az SnCl_4 oldatok Mössbauer paraméterei

Az oldat összetétele*			Szomjas üvegbe ágyazva						Fagyasztott oldat		
SnCl_4 mól dm ⁻³	Reagens, mól dm ⁻³		293 K			80 K			80 K		
			IS** mm s ⁻¹	Vonal- szélesség	Intenzitás	IS** mm s ⁻¹	Vonal- szélesség	Intenzitás	IS** mm s ⁻¹	Vonal- szélesség	Intenzitás
1,0	-	-	-0,13	1,18	0,00956	0,09	1,31	0,2249	0,16	1,34	0,2937
3,0	-	-	-0,02	1,22	0,00671	0,20	1,44	0,0911	0,24	1,54	0,3192
1,0	NaCl	4,0	+0,02	1,18	0,00460	0,22	1,24	0,2574	0,32	1,17	0,2277
1,0	NaF	0,77	-0,15	1,12	0,01347	0,04	1,34	0,3247	0,12	1,37	0,3041
1,0	NaOH	0,1	-0,09	1,18	0,00536	0,11	1,33	0,3188	0,15	1,43	0,3779
1,0	NaOH	3,0	-0,02	1,50	0,00675	0,04	1,20	0,3721	0,06	1,35	0,2970
1,0	HCl	30 %	Nincs abszorpció			0,49	0,96	0,1566	0,43	1,25	0,2943
3,0	HCl	30 %	Nincs abszorpció			0,50	1,18	0,2468	0,49	1,24	0,2409
1,0	HNO ₃	30 %	Nincs abszorpció			0,26	1,14	0,1394	0,29	1,20	0,2977
1,0 (DMSO-ban)			-0,12	1,50	0,00374	0,19	1,24	0,2067	0,30	1,12	0,2290

*Az oldószer víz, kivéve az utolsó rendszernél

** SnO_2 -re vonatkoztatva. Reprodukálhatóság $\pm 0,02$



4. ábra. Az SnCl_4 vizes oldatának Mössbauer-spektruma:
a) az üveg hordozóban szobahőmérsékleten, b) az üveg hordozóban megfagyasztva és c) fagyasztott állapotban

részecskék hidrogénkötéssel kapcsolódnak a szomszédos vízmolekulákhoz, amelyek hasonló kötésekkel a további szomszéd vízmolekulákhoz. A vizes oldatok így kialakult klaszter típusú szerkezetében folytonos dinamikus mozgás és átalakulás megy végbe, aminek következtében egyes hidrogénkötések szakadnak, míg mások képződnek [11-12]. Az oldott anyag az ilyen oldatokban mégis valamelyest rögzítve van közvetlen környezetében. A kismértékű IS értékkülönbség (0,04-0,10 mm/s) természetesen nem e kölcsönhatás teljes nagyságát tükrözi, csak azt a kismérvű növekedést, mely a hordozó pórusainak falával való kölcsönhatásból ered.

Ismeretes, hogy a víz oxigénatomjának a szabad hidrogénionokhoz nagyobb

az affinitása, mint a szomszédos vízmolekulák protonjaihoz, és ezért az erős savak vizes oldataiban a víz hidrogénkötésű klaszter szerkezete részben vagy teljesen szétesik. Ezért elvégeztük savmentes, ill. sósavat és salétromsavat tartalmazó vizes SnCl_4 oldatok Mössbauer-vizsgálatát. A Mössbauer-hatás szobahőmérsékleten csak a savmentes oldatnál jelentkezett. Amikor az üveghordozót sósavas vagy salétromsavas SnCl_4 oldatokkal telítettük, szobahőmérsékleten visszalökődésmentes γ -sugár rezonancia abszorpciót nem sikerült kimutatnunk. A Mössbauer-hatás az utóbbi minták gyorsfagyasztással történő megszilárdításának eredményeként viszont megjelent.

Ezek a kísérletek azt mutatták, hogy a Mössbauer-hatás eléréséhez a pórusokba ágyazott folyadékban szobahőmérsékleten a vizes oldat hidrogénkötésű szerkezete szükséges. A savi protonok és a vízmolekulák kölcsönhatása során képződő részecskék átveszik a visszalökődési energiát, ami megakadályozza a visszalökődésmentes γ -sugár rezonancia abszorpciót.

A fentiekhez hasonló viselkedést mutatnak az oldószerként dimetil-szulfidot tartalmazó oldatok. Megjegyezzük, hogy ez utóbbi oldószernek nagy relatív permittivitása és ambidentát jellege (oxigén és kén donoratom) folytán rendezett szerkezete van [13], mely láthatólag feltétele a Mössbauer-effektus fellépésének az üveg hordozóban kötött folyadékban.

Az oldatok és az üveg hordozók kapillárisainak fala közötti kölcsönhatás jellemzésére mikrokálorimetriás nedvesítési vizsgálatokat is végeztünk [10]. Ezek mind a vizes, mind a dimetil-szulfoxidos oldatok esetében azt mutatták, hogy az oldott anyag koncentrációja a nedvesedési hő nem, vagy alig változtatja meg (3. táblázat). E mérések tehát alátámasztották azt a megállapítást, hogy a poláris oldószerekben az oldószer elválasztja a Mössbauer-aktív oldott anyagot a hordozó felületétől, és ezzel lehetővé teszi az oldat tömegére jellemző Mössbauer-paraméterek fellépését.

A hordozó üvegfelületét kedvezményezetten szolvatálni nem képes apoláros oldószerekben (benzol, szénhidrogének, szénhalogének) mind a Mössbauer-paraméterek, mind a nedvesedési hő mérése az oldott anyag és az üveggel közötti közvetlen kölcsönhatás, adszorpció, kemisorpció fellépésére utal.

KÉMIAI KÖLCSÖNHATÁSOK JELENTKEZÉSE A CMS SPEKTRUMBAN

Mivel a vizes oldatok szerkezete koncentráció-függő, a Mössbauer-vizsgálatot 1,0 és 3,0 mól dm^{-3} koncentrációjú SnCl_4 oldatokon végeztük el. A koncentráció növelésével az abszorpció valószínűsége (a Debye-Waller tényező) alig változott. A fagyasztott oldatra mért izomer-eltolódás értékek

3. táblázat

A szomjas üveg immerziós nedvesedési entalpia értékei*

SnCl_4 oldatban

Joule g^{-1}

SnCl_4 koncentráció mól dm^{-3}	O l d ó s z e r		
	Víz	20 % HCl vízben	Dimetil-szulfoxid
0,125	-	-	35,9
0,25	-	34,8	35,9
0,5	34,8	35,7	34,4
1,0	-	33,8	35,8
1,5	34,7		
3,0	34,4		

*Reprodukálhatóság $\pm 5\%$

azonban az SnCl_4 koncentráció növelésével nőnek. Kloridionok (sósav vagy nátrium-klorid) hatására még nagyobb mértékű az IS növekedés. A nagy kloridfelesleget tartalmazó oldatokban (tömény sósavban végzett mérések) nem jelentkezett az IS értékek SnCl_4 koncentrációfüggése.

E tapasztalatok alapján feltételezhetjük, hogy a Mössbauer-paraméterek SnCl_4 koncentráció-függése a fagyasztott folyadékban annak tulajdonítható, hogy a vizes oldatokban jelen levő $\text{SnCl}_n(\text{H}_2\text{O})_{6-n}$ komplex részecske n értéke változik meg. A Mössbauer-vonalak félértékszélességének növekedése az SnCl_4 koncentráció növelésével a fenti elgondolást erősíti meg.

A vegyes ligandum-komplex képződés, ill. a ligandumszubsztitúció hatásának tanulmányozására analóg módon elvégeztük a szomjas üveg pórusaiba ágyazott nátrium-fluoridot, ill. nátrium-hidroxidot tartalmazó SnCl_4 oldatok Mössbauer-vizsgálatát is. A nátrium-fluorid oldékonysága az SnCl_4 oldatokban $0,77 \text{ mól dm}^{-3}$ -ra korlátozta a fluorid-koncentrációt. Ez kevesebb, mint 20 %-a az oldat összkloridtartalmának. Ilyen feltételek mellett a fluoridion hatása a Mössbauer-színképben nem jelentkezett. Hasonlóképpen elhanyagolható volt a $0,1 \text{ mól dm}^{-3}$ nátrium-hidroxid koncentráció hatása az

1,0 mól dm^{-3} SnCl_4 -at tartalmazó rendszerben. A 3,0 mól dm^{-3} nátrium-hidroxidot tartalmazó oldatokra nyert Mössbauer-paraméterek azonban jól mutatják a vegyes kloro-hidroxo komplexek képződését. Az IS értékek ugyanis az ön atommagjában az elektronsűrűség kismértű, de szignifikáns csökkenését tükrözték, ami az ön árnyékoló pályáinak megnövekedett populációjára utal. Ez a vegyes komplex nagyobb koordinációs számának a következménye. Ezek a mérések azt mutatják, hogy a pórusokban az üvegfelület hatása a Mössbauer-paraméterekre kisebbnek bizonyult, mint a kísérleti hiba.

Bár a szomjas üvegben végzett Mössbauer-vizsgálatok ma még kezdeti stádiumban vannak (a jelenséget először ismertető dolgozat 1983-ban jelent meg), várható, hogy a módszer a Mössbauer-spektroszkópia újabb alkalmazási lehetőségeinek nyitja meg az útját.

ÖSSZEFOGLALÁS

A szerzők 4 nm pórusátmérőjű porózus üvegből ("szomjas üveg") készült hordozó pórusaiban kötött folyadékban visszalökődésmentes γ -sugár rezonancia abszorpciót (Mössbauer-effektust) hoztak létre. E jelenség vezetett a Mössbauer spektroszkópia egy újabb ágának a folyadékok vizsgálatára alkalmas Kapilláris Mössbauer Spektroszkópiának a kidolgozásához. A vizsgálatokból kitűnt, hogy vizes oldatokban az oldott anyag nem érintkezik közvetlenül a hordozóban az üvegfelülettel. A felület hatása az izomer-eltolódás értékre alig, vagy nem nagyobb, mint a kísérleti hiba. A módszer tehát alkalmazható lesz a vizes oldatok szerkezetvizsgálatára.

SUMMARY

Recoilless γ -ray resonance absorption (Mössbauer effect) has been achieved in a liquid trapped in the pores of a ("thirsty glass") carrier made of porous glass with a pore diameter of 4 nm. This phenomenon has led to the elaboration of a further branch of spectroscopy, the Capillary Mössbauer Spectroscopy suitable for the study of liquids. The studies reveal that in aqueous solutions the solute is not in direct contact with the glass surface in the carrier. The effect of the surface on the isomer shift values is hardly or not greater than the experimental error. The method, therefore, can be applied for the study of the structure of aqueous solutions.

I R O D A L O M

1. Mössbauer, R. L.: Z. phys. 151, 124 (1958).
2. Mössbauer, R. L.: Naturwissenschaften 45, 538 (1958).
3. Dézsi, I., Keszthelyi, L., Molnár, B., Pócs, L.: Phys. Lett. 18, 28 (1965).
4. Vértes, A.: Acta Chim. Acad. Sci. Hung., 63, 9 (1970).
5. Vértes, A., Korecz, L., Burger, K.: Mössbauer Spectroscopy, Elsevier, Amsterdam, 1979. 230-341. o.
6. Turkevich, J.: személyes közlése, Princeton, 1981.
7. Burger, K., Vértes, A.: Nature 306, 353 (1983).
8. Burger, K., Vértes, A., Zay, I.: Inorg. Chim. Acta 76, L247 (1983).
9. Vértes, A., Burger, K., Takács, L., Horváth, I.: J. Radioanal. Nucl. Chem. Letters 86, 195 (1984).
10. Burger, K., Vértes, A., Suba, M., Dékány, I.: Inorg. Chim. Acta 100, 17 (1985).
11. Horne, R. A.: Water and Aqueous Solutions, Wiley-Interscience Publ. Co., New York, 1972.
12. Strauss, I. M., Symons, M. C. R.: J. Chem. Soc. Faraday I. 74, 2146, 2518 (1978).
13. Burger, K.: Solvation, Ionic and Complex Formation Reactions in Non-Aqueous Solvents, Elsevier, Amsterdam-Oxford-New York, 1983.

ÖSSZEFOGLALÓ ÉRTEKEZÉSEK

A SALÉTROMOSSAV SZERVETLEN KÉMIAI REAKCIÓINAK MECHANIZMUSA

GEOFFREY STEDMAN

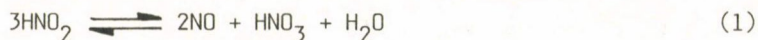
(Chemistry Department, University College of Swansea,
Singleton Park, Swansea SA2 8PP, United Kingdom)

Érkezett: 1985. január 4-én

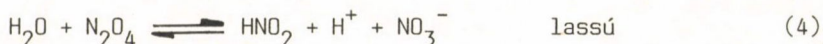
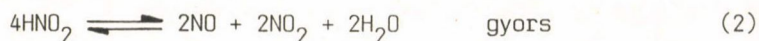
A szervetlen kémiai reakciók mechanizmusára vonatkozó újabb vizsgálatok többnyire fémkomplexekkel foglalkoznak, míg a főcsoportokban levő nemfémes elemeknek sokkal kisebb figyelmet szentelnek. Mindamellett a fő csoportok kémiájának néhány területe egészen alaposan és kellő mélységig kimunkált.

Ebben az összefoglalóban egy ilyen területről, a salétromossav kémiájáról lesz szó. E téma különleges érdekességet kap azáltal, hogy ezek a reakciók mintegy hidat képeznek a szervetlen és szerves kémiai reakciók között. A tárgyalás alapját elsősorban a szerző és csoportjának hosszú évek során végzett munkái képezik, de az összevetés céljából természetesen más vizsgálatok eredményeiről is szó lesz.

A salétromossav kémiájának bármiféle tárgyalását Abel klasszikus munkájával [1] kell kezdenünk. Abel a salétromossav reverzibilis bomlását tanulmányozta:



Oxigénmentes körülmények között, nitrogén-monoxid atmoszférában a következő mechanizmust állapította meg:



A (2) egyenlettel felírt egyensúlyt célszerűbb két folyamat összegeként fel fogni:



Az N_2O_3 köztitermék jelentőségére először Schmidnek az anilin diazotálásával foglalkozó munkája [2] hívta fel a figyelmet. Schmid megállapította a sebességi egyenletet (7), melyet

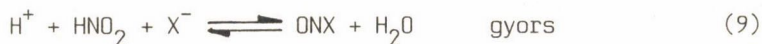
$$v = k[\text{HNO}_2]^2 [\text{ArNH}_2] \quad (7)$$

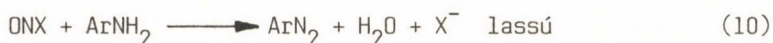
Hammett [3] oly módon értelmezett, hogy a reakció sebességmeghatározó lépésében az egyensúlyi koncentrációban levő N_2O_3 és ArNH_2 vesz részt. Ezt a magyarázatot Ridd munkája [4] is alátámasztotta. Ridd kimutatta, hogy kis savkoncentrációban 2-3-as pH-n, ahol a reaktív szabad aminkoncentráció sokkal nagyobb, mint a Schmid által alkalmazott pH-n, a sebességi egyenlet alakja:

$$v = k[\text{HNO}_2]^2. \quad (8)$$

Ridd ebből arra következtetett, hogy itt a N_2O_3 képződése határozza meg a sebességet, mert az ArNH_2 koncentrációja már elég nagy ahhoz, hogy az összes N_2O_3 -dal azonnal elreagáljon, mielőtt az képződik. A N_2O_3 képződésének közvetlen spektrofotometriás bizonyítékát is megtalálták [5]. A nátrium-nitrit viszonylag tömény (0,05-0,4 mol dm⁻³) oldata tömény (4-8 mol dm⁻³) perklórsavban jellegzetesen kék színű, elnyelési spektruma 620 nm-en mutat maximumot. A jellemző csúcs intenzitása a nitrit koncentrációjának 1,6-1,8 hatványával arányos. Ezeknek az adatoknak a kvantitatív értékelésében bonyodalmat okoz az, hogy a közeghatás is szerepet játszik, s emellett az extinkciós koefficiens értéke is bizonytalan. Jelenleg úgy vélik, hogy a $[\text{N}_2\text{O}_3]/[\text{HNO}_2]^2$ -re megadott érték [6] valószínűleg mintegy 1 nagyságrenddel kisebb. Lüktető radiolízises kísérletekkel [7] megállapították a (3) és (6) folyamatok oda és vissza irányú reakcióinak sebességi állandóit is, s így az Abel-féle mechanizmusról meglehetősen teljes képünk van.

Ezen a N_2O_3 -ot érintő munkán kívül Schmid azt is kimutatta [8], hogy a klorid- és bromidionok katalitikus szerepet töltenek be az anilin diazotálásában, ami a megfelelő nitrozil-halidok képződésének tulajdonítható:





R i d d [9] azt találta, hogy megfelelő körülmények között a nitrozil-bromid képződése sebességmeghatározó lehet. Más mérések szerint [10] a jodid és a tiocianát a kloridhoz és bromidhoz hasonlóan szintén katalizálhat.

Úgy látszik, hogy a $v = k[\text{H}^+][\text{HNO}_2][\text{X}^-]$ alakú sebességi egyenlet nukleofil anionok esetén általános, s ilyenkor a ON-X nitrozilvegyület képződésének sebességi állandóját kapjuk meg. A N_2O_3 képződésére vonatkozó sebességi egyenletet a salétromossav ionizációjának figyelembevételével átírhatjuk más formába:

$$v = k[\text{HNO}_2]^2 = \left(\frac{k}{K_{\text{HNO}_2}}\right)[\text{H}^+][\text{HNO}_2][\text{NO}_2^-] \quad (11)$$

A $\left(\frac{k}{K_{\text{HNO}_2}}\right)$ állandó értéke jól beillik a más anionok esetén kapott sebességi állandók sorába. Az ON-X képződés sebességén kívül lehetőség nyílt a megfelelő (9) egyensúlyi állandók meghatározására, felhasználva azt, hogy sok nitrozilvegyületnek a látható tartományban jellegzetes spektruma van. Ezek az egyensúlyi állandók vannak feltüntetve az 1. táblázatban. Meg kell

1. táblázat

A nitrozilvegyületek egyensúlyi és kinetikai adatai 0 °C-on

X^-	$k/\text{mól}^{-2}\text{dm}^6\text{s}^{-1}$	$10^4 K/\text{mól}^{-2}\text{dm}^6$
Cl^-	975	5,5
Br^-	1170	220
I^-	1370	-
SCN^-	1460	460000
NO_2^-	1893	6,6 ^a
CH_3COO^-	2000	-
N_3^-	2340	-
NO_3^-	0,0018	0,000026
NH_2SO_3^-	170	-

^a25 °C

$$d[\text{XNO}]/dt = k[\text{H}^+][\text{HNO}_2][\text{X}^-]; \quad K = [\text{ONX}]_{\text{a}_w}/[\text{H}^+][\text{HNO}_2][\text{X}^-]$$

jegyezni, hogy néhány esetben a mérések közepesen tömény ásványi savakban történtek, s ezt az aktivitási koefficiensekben figyelembe kellett venni. Az egyensúlyi állandók nagyon fontosak, mert lehetővé teszik azt, hogy sok nitrozilvegyület bizonyos anyagokkal való bimolekulás reakcióinak sebességi állandóit kiszámítsuk. Ennek alapján bebizonyosodott, hogy a ON-Cl és ON-Br sok aromás aminnal az ütközési gyakoriságnak megfelelő sebességgel reagál [11].

Munkánknak egy érdekes pontja volt, ami az irodalomban élénk vitát váltott ki, hogy perklórsavas közegben vajon melyik elektrofil részecske, a nitrozóniumion, vagy annak hidratált formája, a protonált salétromossav, H_2NO_2^+ játszik-e aktív szerepet. Úgy véltük, ha a nitrozóniumion lenne a reaktív forma, akkor a salétromossav és a 18-as oxigén izotóppal jelzett víz közötti oxigéncserének sokkal gyorsabban kellene mennie, mint az ONX képződési sebessége.



Viszonylag tömény ($0,4\text{--}2 \text{ mol dm}^{-3}$) nitrozil oldatot kis mennyiségű perklórsavval megsavanyítva a kicserélődési reakcióra a (8)-nak megfelelő kinetikai egyenletet kapták [12], s a sebességi állandó valamivel kisebb volt, mint a diazotálási reakcióban meghatározott sebességi állandó. Ez nem illett bele a (12) és (13) alapján felírt mechanizmusba, ahol $\text{X} = \text{NO}_2$, s ezért az acidiumionos mechanizmus mellett foglaltunk állást.

Ettől egészen eltérő eredményt kapott Anbar és Taube [13], akik sokkal kisebb nitritkoncentrációban dolgoztak és a pH-t foszfát pufferrel állították be. A szerzők a (14) sebességi egyenletet találták, s a sebességi állandó véleményük szerint megegyezik a nagy H_2O_2 koncentrációban mért hidrogén-peroxid--salétromossav reakcióban talált határsebességi állandóval.

$$\underline{v} = k[\text{H}^+][\text{HNO}_2] \quad (14)$$

A puffer jelenléte esetleges bonyodalmakat okozhat, s az ellentmondást ennek lehet tulajdonítani. Benton és Moore újabb munkája [14] azonban megerősítette Anbar és Taube magyarázatát és jelenleg az a nézet, hogy a nitrozilvegyületek a (12) és (13) típusú egyenletek szerint képződnek, s a (13) a diffúzió által megszabott folyamat. Ridd [15]

szerint a NO^+ élettartama olyan rövid lehet, hogy a (12) egyenletben felszabaduló vízmolekuláknak nincs idejük arra, hogy az oldószer-kalitkában levő többi vízmolekulával felvegyék az izotóp-eloszlási egyensúlyt, s ez az izotópkicserélődési sebesség értelmezését bonyolítja.

Az eddig tárgyalt eredmények főképpen szerves kémiai reakciók diazotálási, deaminálási és N-nitrozálási folyamatok mechanizmusával foglalkozó vizsgálatokból adódtak, de nyilvánvaló, hogy a mechanizmusok szorosan kapcsolódnak a salétromossav szervesetlen kémiájához. Ezekről az alapokról kiindulva lehetett kibővíteni a salétromossav szervesetlen kémiai reakcióiról való ismereteinket.

A salétromossav és hidroxil-amin közötti reakciót Friedman és Bothner-By [16] izotópos vizsgálatokkal tanulmányozta. A $\text{NH}_3\text{OH}^+\text{Cl}^-$ -ot és $\text{Na}^{15}\text{NO}_2$ -et H_2^{18}O oldószerben reagáltatták, s a fejlődött N_2O izotópszetétételt határozták meg. A reagensek 1 : 1 molaránya esetén azt találták, hogy az N_2O egyenlő mennyiségű $^{14}\text{N}^{15}\text{NO}$ és $^{15}\text{N}^{14}\text{NO}$ -ból áll, s $^{15}\text{N}^{15}\text{NO}$ gya-



korlatilag nem képződik. Ebből arra következtettek, hogy a nitroxil (HNO vagy NOH) nem lehet köztitermék, mert ebben az esetben a H^{14}NO és H^{15}NO -ból statisztikus eloszlásban képződnének a termékek. Természetesen, ha a nitroxilok oldószer-kalitkában képződnek, s ott reagálnak egymással, akkor ez a következtetés nem állja meg a helyét. Friedman és Bothner-By szerint szimmetrikus köztitermék képződik. Erősen savas közegben, amikor a pH-t száraz HCl gázzal 1-re állították és $^{14}\text{N}^{15}\text{NO}$ felesleget találtak, aszimmetrikus köztitermékre következtettek. Mellékesen meg kell jegyezni, hogy a savasság valószínűleg eltér attól, ami az eredeti dolgozatban szerepel. Ekvivalens mennyiségű HONO_2 és $\text{NH}_3\text{OH}^+\text{Cl}^-$, a megadott koncentrációban nem 7-es pH-t ad, hanem 4 körüli értéket. Emellett pedig sósav gázzal való savanyításkor, indikátor papírral meghatározva a pH-t, nem valószínű, hogy pontos savkoncentrációt lehet megadni.

Ezen eredmények alapján valószínűnek látszott, hogy a reakció mechanizmusa a pH-tól függően változik, s ezért kinetikai vizsgálatokba kezdünk. Csakhamar nyilvánvalóvá vált [17], hogy a szerves kémiai reakciókkal közeli rokonságot találunk. 4-es pH környékén a sebességi egyenlet $v = k[\text{HNO}_2]^2$ alakú, ami a N_2O_3 -ra mint nitrozálószerre mutat. Br^- és SCN^- jelenlétében olyan sebességi egyenletet kapunk, amit a (16) kifejezéssel lehet megadni, s ez arra utal, hogy a szabad NH_2OH bázist ONBr és ONSCN nitrozálja.

$$v = k[H^+][HNO_2][X^-][NH_2OH] \quad X = Br, SCN \quad (16)$$

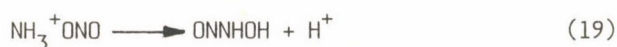
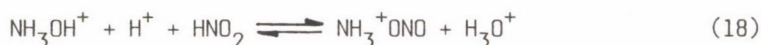
Későbbi munkák [18] azt ismertették, hogy a Cl^- szintén katalizátorként hat, s egy újabb érdekes tanulmányból [19], mely a hidroxil-amin és jodid közötti reakcióval foglalkozik, úgy látszik, hogy a jodid szintén játszhat hasonló szerepet.

A reaktivitási sor: $I^- > SCN^- > Br^- > Cl^-$. A $ONSCN$, $ONBr$ és $ONCl$ képződési egyensúlyi állandójának ismeretében nyilvánvaló, hogy ez a nitrozilvegyületek relatív koncentrációinak változása miatt van. Az elektrofil reaktivitási sajátság éppen fordított sorrendet adna: $ONCl > ONBr > ONSCN$. Savasabb oldatban úgy látszott, hogy egy új kinetikai út lehetséges, amelyben a NH_3OH^+ nitrozálódik, s ez kézenfekvő magyarázatát adná annak,

$$v = k[H^+][HNO_2][NH_3OH^+] \quad (17)$$

hogy Friedman és Bothner-By kis és nagy savkoncentrációban miért kapott eltérő eredményeket: egyik esetben az NH_2OH , másikkban pedig a NH_3OH^+ nitrozálódik. Azonban a nyilvánvaló dolgok gyakran megtéveszthetnek. Számos izotópos kísérlet alapján kiviláglott, hogy a helyzet korántsem olyan egyszerű, mint azt az eredeti dolgozatban feltételezték. Bonner [20] újabb tanulmányában különös gonddal tisztította meg a N_2O -ot az NO nyomaitól, s így azt találta, hogy széles savassági tartományban 9-es pH-tól egész 2 M hidrogénion-koncentrációig szimmetrikus köztitermékkel kell számolnunk.

Abból a célból, hogy a (17) sebességi egyenletet tükröző mechanizmus részleteit kiderítsük, méréseinket nagy savkoncentrációkra is kiterjesztettük [21]. Vizsgálatokat végeztünk $CH_3NH_2^+OH$, $CH_3ONH_3^+$, valamint a $CH_3NH_2^+OCH_3$ vegyületekkel is. Ezek közül csak az első mutatott a (17) egyenletnek megfelelő kinetikát, az O-metilezett származékok sebességi egyenlete szerint csak a szabad bázis reaktív. Ez arra utalt, hogy a protonált hidroxil-aminban a hidroxilcsoport labilis hidrogénje meghatározó szerepet játszik, ezért a mechanizmusban első lépésként az oxigénatomon való nitrozálást vettük fel:





Az a tény, hogy a termék N_2O , világosan jelzi, hogy a nitrozilcsoportnak a nitrogénatomra át kell vándorolnia. Feltevésünk szerint kis savkoncentrációban (19) sokkal gyorsabb, mint (18) visszairányú reakciója, így a reakció sebességmeghatározó lépése az O-nitrozálás. Nagy savkoncentrációban viszont (18) növekedésével megváltoznak a viszonyok, (18) gyors előegyensúly lesz, s (19) válik sebességmeghatározó lépéssé. Azt a tényt, hogy a sebesség a $[\text{H}^+]$ függvényében maximum görbe szerint változik, specifikus sóhatásnak tulajdonítottuk.

Egy érdekes munka ezt a folyamatot újabb megvilágításba helyezte. Brown [22] és munkatársai azt találták, hogy a reakciósebesség--hidrogénion-koncentráció függvényt a (22) típusú egyenlettel lehet leírni, ahol b koefficiens közel 0.

$$v = k[\text{H}^+]/(a + b[\text{H}^+] + c[\text{H}^+]^2) \quad (22)$$

Ennek az egyenletnek sajátos magyarázatát adták, meg kell azonban jegyezni, hogy ha (19)-et (19a) és (19b)-vel helyettesítjük, akkor az előbbi mechanizmus összhangban van a (22) egyenlettel.



Mivel a nitrozilcsoport feltehetően kötetlen elektrópárhoz csatlakozik, a nitrozilvándorlás NH_2ONO -ban még inkább elképzelhető, mint az eredetileg feltételezett NH_3^+ONO -ban.

A reakció termékeire vonatkozó vizsgálatok a mechanizmus újabb részleteit tárták fel [18]. Már régóta ismeretes volt, hogy nyomokban transz-hiposalétromossav is képződik, bár kétségtelen, hogy a fő termék N_2O . Alapos tanulmányok kimutatták, hogy a transz- $\text{H}_2\text{N}_2\text{O}_2$ mennyisége a nitrozálószer minőségétől is függ: különböző hozammal képződik attól függően, hogy a NH_2OH -t ONCl , ONBr , ONSCN vagy ONNO_2 nitrozálja. Kézenfekvő azt felvetni, hogy a cisz- $\text{H}_2\text{N}_2\text{O}_2$ nagyon instabilis, míg a transz-izomer viszonylag stabilis. Valószínűleg mindkettő képződik a prekursor ONNHOH tautomerizációja által. Ha az ONNHOH -ban a nitrogén--nitrogén kötésnek elegendően nagy kettőskötés jellege van ahhoz, hogy megakadályozza a gyors cisz--transz átalakulást, akkor a NH_2OH és ONX -ből képződő köztitermékben X természete feltehetően

befolyásolja a képződött cisz és transz izomer mennyiségét. Így a (20) és (19b) reakciók valószínűleg olyan párhuzamos utakat jelentenek, amelyekben a cisz, illetve transz izomer szerepel.

Az alkil-hidroxil-aminokkal végzett tanulmányok során számos hosszú szénhidrogénláncú O-alkil-hidroxil-amin származékot is megvizsgáltunk. Kis koncentrációkban ezek a $\text{CH}_3\text{ONH}_3^+$ -hoz hasonló reaktivitást mutattak [23], nagyobb koncentrációkban azonban az anion katalizálta reakciók sebessége hirtelen megnőtt. Amint kiderült, ennek oka a micellaképződés, mert a reaktivitás növekedés a felületi feszültség mérésével meghatározott c.m.c. értékhez esik közel. Mivel a RONH_3^+ micellák kationosak, s ezáltal negatívan töltött SCN^- és Br^- anionokat kötnek meg, tehát az aminocsoport közvetlen közelében helyileg nagy koncentrációban lesz jelen a katalitikus anion. Ez a micella-hatás egy érdekes példája. Hasonló eredményeket kaptunk a dodecylammónium micellák deaminálási reakcióinak tanulmányozásakor is [24].

Friedmannak és Bothner-By-nek ez a következtetése, hogy a reakció szimmetrikus köztiterméken keresztül játszódik le, arra a feltételezésre vezetett, hogy az hiposalétromossav. A transz- $\text{Na}_2\text{N}_2\text{O}_2$ viszonylag tömény lúgban (2 mól dm^{-3} NaOH-ig) a következő sebességi egyenlet szerint bomlik (23), amit Abel és Proisl [25] úgy értelmezett, hogy a $\text{N}_2\text{O}_2^{2-}$ -ből hiposalétromossav képződik, s ez bomlik a sebességhatározó lépésben (24).

$$d[\text{N}_2\text{O}]/dt = k[\text{N}_2\text{O}_2^{2-}]/[\text{OH}^-](1 + K[\text{OH}^-]) \quad (23)$$



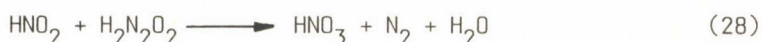
Azonban a HN_2O_2^- pK értéke, ami a kinetikai adatok analíziséből adódott, jelentősen különbözött más irodalmi adatoktól. Ezenfelül más tapasztalatok arra utaltak, hogy a $\text{H}_2\text{N}_2\text{O}_2$ vizes oldatban órákig stabilis. Mindez arra indított bennünket, hogy a hiposalétromossav bomlását újra tanulmányozzuk. A bomlás kinetikáját UV spektrofotometriával kényelmesen lehet követni. Ez a technika Abel és Proisl idejében korántsem volt elterjedt. A reakciógörbék elsőrendű kinetikát jeleznek, s a k_1 pH-függése jellegzetes harang alakú görbét ad, a sebességmaximum 9-es pH körül van. Az előbb levezetett mechanizmust a (25), (26) egyenletek mutatják:



A reakciósebesség pH-függéséből meg lehetett adni mind a $\text{H}_2\text{N}_2\text{O}_2$, mind a HN_2O_2^- pK értékét, s az az irodalmi adatokkal jó egyezést mutat [26]. Ebből úgy látszik, hogy Friedman és Bothner-By által alkalmazott feltevések között az instabil köztitermék HN_2O_2^- és nem $\text{H}_2\text{N}_2\text{O}_2$. Magasabb hőmérsékleten és hosszabb időskálán való mérések [27] azt mutatták, hogy a $\text{H}_2\text{N}_2\text{O}_2$ valóban (24) szerint bomlik, bár sokkal lassabban, mint azt Abel és Proisl leírta. Az ő elképzelésük hibája onnan adódott, hogy figyelmen kívül hagyták az általuk használt viszonylag nagy lúgkoncentrációban jelentkező sóhatást. Amikor a méréseket nagyobb savkoncentrációkra is kiterjesztették [28], egy újabb sebességi taggal (27) bővült a sebességi egyenlet, s ebben a Hammet-féle savassági függvény is szerepel.

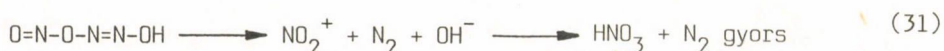
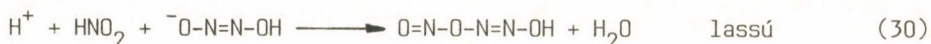
$$v = k h_0 [\text{H}_2\text{N}_2\text{O}_2] \quad (27)$$

Ezen hiposalétromossavat érintő munkán kívül tanulmányoztuk a hiposalétromossav salétromossavval való kölcsönhatását is [29]. A sztöchiometriát a (28), míg a sebességi egyenletet a (29) fejezi ki:

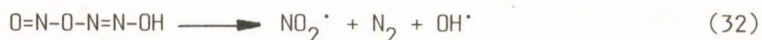


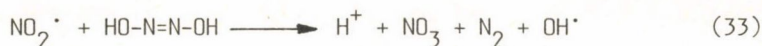
$$v = (k + k'h_0)[\text{HNO}_2][\text{H}_2\text{N}_2\text{O}_2] \quad (29)$$

Az a kísérlet, amely a sebességi egyenletet (30) és (31)-ben szereplő mechanizmussal igyekezett leírni, sikertelennek bizonyult, mert az a (30)-ban néhány nagyságrenddel nagyobb sebességet követelne, mint ami az egyszer töltött negatív ionok és $\text{H}^+ + \text{HNO}_2$ között lejátszódó, az ütközések gyakorisága által megszabott határsebesség.



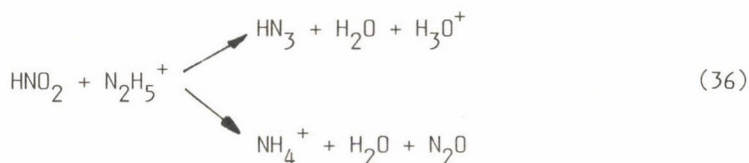
Sokkal elfogadhatóbb mechanizmust javasolt Powel és Buchholz [30]. Abból, hogy inhibitorok, pl. etanol jelentősen csökkentik a reakciósebességet, arra következtettek, hogy gyökös láncreakció játszódik le. Így a (32)-(35) mechanizmus összhangban van a kinetikával, a termékekkel és a gyökös köztitermékre vonatkozó bizonyítékkal. Buchholz és Powel szerint a lánchossz legalább 8, de az minden bizonnyal ennél sokkal nagyobb [31].





A tudományos kutatásnak egy érdekes és csaknem általános vonása az, hogy ugyanarról a tématerületről csaknem egyidőben jelennek meg közlemények egymástól teljesen függetlenül dolgozó csoportok munkája nyomán. A jelenlegi összefoglaló zömmel azokkal a munkákkal foglalkozik, amelyekben a szerző is részt vett, de ugyanezt a területet egyidejűleg tanulmányozta Buchholz és Powel [24], [25], Anderson [32], Polydoropoulos és Pipinis [33] szintén, s az eredmények igen jó egyezést mutatnak. És itt még érdemes kitérni a kutatás egyfajta iróniájára is. Friedman és Bothner-By eredeti megfigyelése, az, hogy a N_2O izotópösszetétele a pH-val változik, hibás észlelésen alapult, mégis számos gyümölcsöző kutatási irányt ösztönzött.

Az előzőekben leírt vizsgálatok vezettek bennünket arra, hogy a salétromossav és hidrazin közötti reakciót tanulmányozzuk, részben a hidroxilamin és hidrazin közötti közeli rokonság miatt, részben azért, hogy a NH_3OH^+ és NO^+ közötti reakcióhoz újabb adalékot nyerjünk. A hidrazin és salétromossav reakciójáról közismert, hogy az hidrogén-azidot ad, bár az irodalomban leírják [34] ammónia és dinitrogén-oxid képződését is.



A sztöchiometria savkoncentrációtól való függésének vizsgálata szerint [35] 0 °C-on és 1,8 mól dm^{-3} ionerősségnél nagy hidrazin feleslegben a termékösszetétel a savkoncentrációval a (37) egyenlet szerint változik. A salétromossav fogyására vonatkozó sebességi egyenletet a (38) egyenlet fejezi ki.

$$[\text{HN}_3]/[\text{NH}_4^+] = 0,44 + 25[\text{H}^+] \quad (37)$$

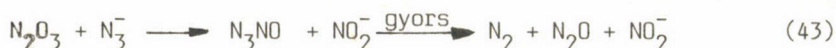
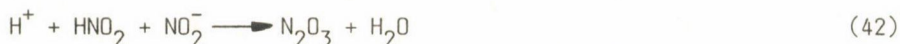
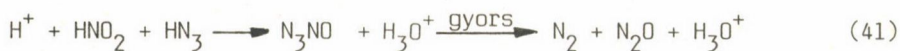
$$-d[\text{HNO}_2]/dt = k[\text{H}^+][\text{HNO}_2][\text{N}_2\text{H}_5^+] \quad (38)$$

Igen fontos, hogy olyan reakciókörülményeket tartsunk be, mint a termékösszetételre vonatkozó vizsgálatokban, mert a képződő hidrogén-azid a salét-

romossavval reagálva bonyodalmat okozhat. Clusius és Effenberger klasszikus tanulmányában [36] N-15 nyomjelzéssel kimutatta, hogy köztitermékként nitrozil-azid, NNNNO képződik, s a reakció kinetikáját is részben megadták [37].



A fő reakcióutakat a (40), (41), ill. (42) és (43) egyenletek foglalják össze:



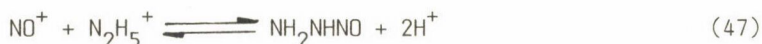
Savas közegben, 2-es pH alatt zömmel a (41) út dominál, s e reakció sebességi egyenlete hasonló a salétromossav--hidrazin reakciójában található (38). A N_2H_5^+ -ra kapott sebességi állandó kb. 6-szor nagyobb, mint a hidrogén-azid esetében talált, tehát, ha nem alkalmazunk nagy hidrazin felesleget, a salétromossav egy része a hidrogén-aziddal való reakcióban fogy el (41). A helyzetet még tovább rontja az a tény, hogy egészen enyhe körülmények között, pl. $[\text{H}^+] = [\text{N}_2\text{H}_5^+] = 0.1 \text{ mol dm}^{-3}$, a salétromossav--hidrazin reakció egészen gyors lehet, mintegy másodpercnyi félidejű. Ilyen esetben a reakciósebesség összemérhető, vagy akár gyorsabb is lehet, mint a reakcióelegy keveredése. Így a salétromossav helyi feleslege a hidrogén-aziddal reagálhat, még ha a teljes mennyiséget tekintve a hidrazin feleslegben is van a salétromossavhoz képest. Úgy véljük, az efféle hatások lehetnek a felelősek a Koltunov és Marchenko [38] által talált sztöchiometriáért (44). E szerzők a javasolt mechanizmusban N_2H_2 és N_4H_4 köztiterméket tételeztek fel, ezek azonban az N-15-ös nyomjelzős kísérletek szerint [39], [40] nem képződhetnek a reakcióban.



A salétromossav és hidrazin reakciója nukleofil anionokkal, Cl^- , Br^- , NCS^- -dal katalizálható, s a (45) sebességi egyenlet

$$\underline{v} = \underline{k} [\text{H}^+][\text{HNO}_2][\text{X}^-][\text{N}_2\text{H}_5^+] \quad (45)$$

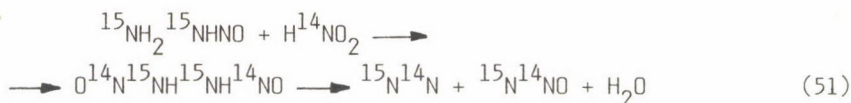
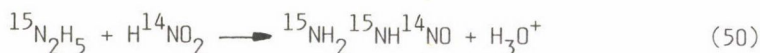
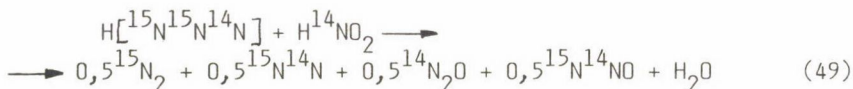
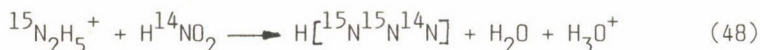
érvényes, ahol a reaktivitási sor: $\text{Cl}^- \leq \text{Br}^- \leq \text{NCS}^-$. Ugyanez a helyzet az aromás aminok N-nitrozálásakor is, s aligha kétséges, hogy első lépésben NH_2NHNO (vagy a konjugált sav) képződik. A következő lépések, melyek során a NH_2NHNO $\text{HN}_3 + \text{H}_2\text{O}$ -re, vagy NH_4^+ és N_2O -ra bomlik, kevésbé tisztázottak.



Egy 230 nm-en elnyelő köztiterméket sikerült kimutatni, s ennek bomlását a sav katalizálja. Megfelelően kicsiny sav és reaktáns koncentrációkban végzett kísérletek azt mutatták [41], hogy az új UV-csúcs növekedésének sebessége eléri a salétromossav fogyás sebességét. A köztitermék legvalószínűbb szerkezete: $\text{NH}_2\text{N}=\text{NOH}$. A cisz és transz hiposalétromossav tulajdonságainak ismeretében úgy látszik, hogy ez egy transz-izomer.

Abból a célból, hogy további információkat nyerjünk a reakció későbbi szakaszáról, mindkét nitrogénjén nitrogén-15-tel jelzett hidrazint reagáltattunk salétromossav felesleggel. A fejlődő gázok tömegspektrometriás analízise a következő izotóppösszetételt adta: 67 % $^{14}\text{N}^{15}\text{N}$, 33 % $^{15}\text{N}^{15}\text{N}$, 63 % $^{15}\text{N}^{14}\text{NO}$ és 37 % $^{14}\text{N}^{14}\text{NO}$. Ezeknek az eredményeknek egyik lehetséges magyarázatát [39], vagyis, hogy az izotópelegyedés gyűrűs hidrogén-azidon keresztül játszódik le, el kellett vetnünk. A reakcióban keletkező hidrogén-azidot vívgázzal kiűztük az elegyből, majd azt nátrium-hidroxid oldatban felfogtuk, s abban a képződött nátrium-azid nitrogén-15-jének n.m.r. jelét mértük. Az eredmények egyértelműen $\text{Na } ^{15}\text{N}^{15}\text{N}^{14}\text{N}$ összetételt jeleznek, izotópkeveredés nélkül [40].

Az eredmények egy másik magyarázata [39], hogy a (48) és (49) reakcióutak mellett egy másfajta mechanizmus szerint is képződik N_2 és N_2O :

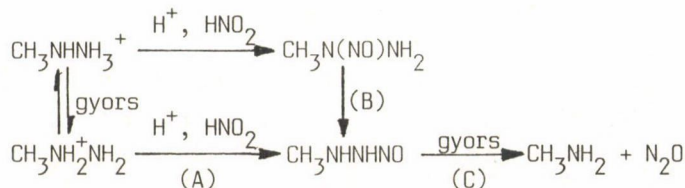


Újabb tanulmányok azt mutatták [41], hogy salétromossav feleslegben a 230 nm-en abszorbeáló köztitermék koncentrációja sokkal kisebb a vártnál, azaz úgy látszik, hogy a prekursor $\text{NH}_2\text{N}=\text{NOH}$ a salétromossavval elreagálhat. Ez összhangban van az (51)-ben felírt mechanizmussal, bár kétségtelen bizonyíték jelenleg még nincs rá.

A hidrazin nitrozálási reakcióin kívül tanulmányoztuk a metilhidrazin [42], t-butilhidrazin [43], 1,1-dimetilhidrazin és fenilhidrazin [44] reakcióinak kinetikáját és mechanizmusát. Az első reakció itt is a sebességmeghatározó nitrozálási folyamat, s a sebességi egyenlet megegyezik a hidrazin esetében megfigyelttel (38).

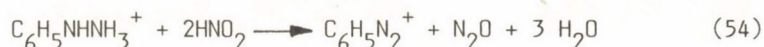
$$v = k [\text{H}^+][\text{HNO}_2][\text{RNHNH}_2 \cdot \text{H}^+] \quad (52)$$

Az UV spektrum N-nitroso vegyületnek, feltehetően $\text{RN}(\text{NO})\text{NH}_2$ -nek mint terméknek a képződését jelzi. $\text{R} = \text{Me}$, Bu^t esetén ez N_2O felszabadulással bomlik. Zárt rendszerben a nyomásnövekedés sebességét mérve azt lehetett tapasztalni, hogy egy gyors kezdeti szakasz után egy jóval lassabb reakció következik. Ezt az alábbi reakcióvázlat szerint értelmezhetjük [42]:



Az (A) reakciót (C) követi, s ez az út a felelős a kezdeti nyomásnövekedésért, míg (B) és (C) okozza a lassú második szakaszt. Ezt az értelmezést alátámasztja az a tény, hogy a teljes gázmennyiségnek mintegy 70 %-a fejlődik a gyors reakcióból, s ebből arra lehet következtetni, hogy a két tautomer, $\text{CH}_3\text{NH}_2^+\text{NH}_2$ és $\text{CH}_3\text{NHNH}_3^+$ arányának 70 : 30 közelében kell lennie. Condon és munkatársai [45] erre teljesen független vizsgálatokból 72 : 28 arányt adtak meg. A tercier-butilhidrazin nitrozálására vonatkozó vizsgálatok [43] azt mutatták, hogy a két nitrogénatom bázicitásának viszonya nagyon hasonló a metilhidrazinéhoz. Salétromossav feleslegben más reakciók játszódnak le, minden bizonnyal a képződő dinitrozilhidrazinok, $\text{CH}_3\text{N}(\text{NO})\text{NHNO}$ és $\text{PhN}(\text{NO})\text{NHNO}$ miatt.



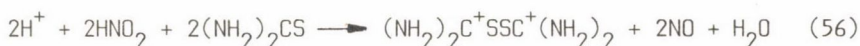
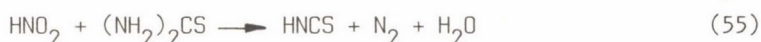


Már Thiele [46] hidrazinokat érintő úttörő munkájában feltételezett ilyen típusú képződményeket.

A salétromossav kémiájának egy másik területe, amely a közelmúltban fejlődött ki, a tionitritek (RSNO) kémiája.

Ezek igen érdekes vegyületek, reaktívak és nem különösebben stabilisak, a látható spektrumuk alapján azonban könnyen jellemezhetők és mérhetők. Oae és munkatársai [47] alkil és aril tionitritek szerves kémiájának alapvető vonásait írták le. E vegyületek reakcióinak mechanizmusára vonatkozó legátfogóbb kinetikai tanulmány a $(\text{NH}_2)_2\text{CSNO}^+$ -tel foglalkozik.

Ezt a vegyületet még A. E. Werner figyelte meg először egy régi tanulmányában [48], amelyben a tiokarbamid és salétromossav reakciójával foglalkozott. Enyhén savas (55) és erősebben savas közegben ($\text{pH} \approx 1$) (56) különböző reakciókat tapasztalt:



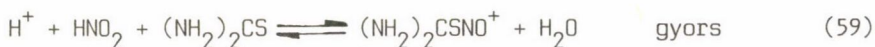
Erősebben savas közegben átmenetileg vörös szín megjelenését észlelte. Ezt a képződményt újabban $(\text{NH}_2)_2\text{CSNO}^+$ -ként azonosítottuk [49], s tanulmányoztuk képződésének kinetikáját a salétromossav és tiokarbamid reakciójában [50]. A sebességi egyenlet már ismerős alakú (57) és a reakció sebességét a NO^+ és $(\text{NH}_2)_2\text{CS}$ találkozásainak gyakorisága határozza meg.

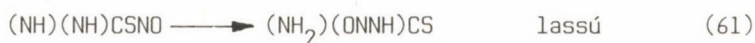
$$v = k [\text{H}^+][\text{HNO}_2][(\text{NH}_2)_2\text{CS}] \quad (57)$$

A Cl^- , Br^- és NCS^- katalitikus hatását ugyancsak észleltük [51]. Néhány alkil szubsztituált tiokarbamidból származó hasonló tionitrit képződésének kinetikai és egyensúlyi vizsgálatát szintén elvégeztük [50].

Úgy véljük, a $(\text{NH}_2)_2\text{CSNO}^+$ mind az (55), mind az (56) reakcióban keletkezik köztitermékként. Az első esetben az (58) sebességi egyenletet észleljük, s erre az (59)-(62) szerint lejátsszódó mechanizmust lehet megadni.

$$d[\text{HNCS}]/dt = k [\text{HNO}_2][(\text{NH}_2)_2\text{CS}] \quad (58)$$



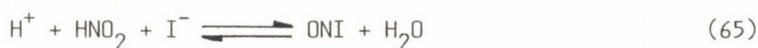


Abból a célból, hogy az NO oxidációjából származó további bonyodalmakat elkerüljük, az (56) reakciót gondosan oxigénmentesített oldatban tanulmányoztuk [52]. Ilyenkor a reakciósebességet a (63) írja le:

$$v = k_1 [(\text{NH}_2)_2\text{CSNO}^+] [(\text{NH}_2)_2\text{CS}] + k_2 [(\text{NH}_2)_2\text{CSNO}^+]^2 \quad (63)$$

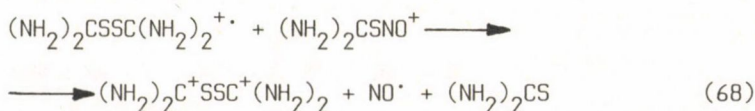
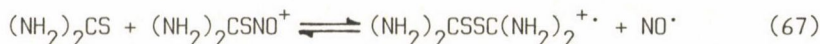
Ez figyelemreméltó hasonlóságot mutat a jodid és salétromossav reakciójában [53] talált sebességi egyenlethez (64). Ha feltételezzük, hogy a nitrozil-jodid a (65) reakció szerint egyensúlyi koncentrációban van jelen, a (64)-et átírhatjuk (66) formába:

$$v = k_3 [\text{H}^+] [\text{HNO}_2] [\text{I}^-]^2 + k_4 [\text{H}^+]^2 [\text{HNO}_2]^2 [\text{I}^-]^2 \quad (64)$$



$$v = (k_3/K_{\text{ONI}}) [\text{ONI}] [\text{I}^-] + (k_4/K_{\text{ONI}}^2) [\text{ONI}]^2 \quad (66)$$

és így a (63)-mal valóban szembevetendő a hasonlóság. A két rendszer között azonban van bizonyos különbség is. A bromidionok a jodid salétromossavas oxidációját inhibiálják, ugyanakkor nincs hatásuk a $(\text{NH}_2)_2\text{CSNO}^+$ bomlására. A jodidos rendszer esetében a nitrozil-jodid csak kis koncentrációban van jelen a reakció során, s a bromidhatást a nitrozil-jodid és a bromidionok közötti reakcióval lehetett értelmezni. A tiokarbamidok rendszerben viszont a salétromossav gyakorlatilag kvantitatíven átalakul S-nitroso-tiokarbamidá, ezért bromidinhibíciót nem észleltünk. A (63)-hoz hasonló sebességi egyenletet találtunk [54] a tetrametil-tiokarbamid tionitritje esetében is, azonban a szekunder aminocsoportot (NHR) tartalmazó tiokarbamidok származékai tionitritjei ettől kissé különböznek, ami onnan eredhet, hogy a szekunder aminból képződő N-nitroso-származék ($-\text{N}(\text{NO})\text{R}$) nem tartalmaz mozgékony proton, miáltal tautomer átrendeződés játszódhatna le (63). Az S-nitroso-tiokarbamid, $(\text{NH}_2)_2\text{CSNO}^+$ bomlását a következő mechanizmussal lehet megadni:



A (67) és (68) egyenletekből adódik a (63) sebességi egyenlet első tagja, míg a második tagra nézve az az elképzelésünk, hogy az egy egyszerű bimolekulás folyamatból ered, amelyben egy S-S kötés képződése és két kén-nitrogén kötés homolitikus hasítása játszódik le egyidejűleg. Salétromossav feleslegben még egy újabb sebességi tag is megjelenik:

$$v = k_5 [(NH_2)_2CSNO^+][HNO_2] \quad (69)$$

Ez jöhet onnan, hogy a kén-nitrogén kötés hasítását elősegíti az $NO \cdot NO^+$ képződése. Ezt a képződményt Seel tétélezte fel erősen savas közegben [55]. Elképzelhető azonban más magyarázat is. Az S-nitroso-tiokarbamidnak mint elektrofil nitrozálószernek a kémiáját Williams tanulmányozta [56], s annak szelektivitása nagyon hasonlít a nitrozil-tiocianátokéhoz. Úgy látszik, ez most a tionitritek egyik legjobban ismert képviselője.

Egy másik kén-nitroso vegyület a már régóta ismert O_3SSNO^- . A sárga szín megjelenése a megsavanyított salétromossav és nátrium-tioszulfát oldatában egy jól ismert analitikai cseppreakció. E vegyület képződésének kinetikája azt mutatja, hogy az itt lejátszódó folyamat a tioszulfát elektrofil nitrozálása [57].

Korábbi kísérletben Edwards és munkatársai azt találták [58], hogy megfelelő koncentrációviszonyok és savasság mellett az NO^+ képződés sebességmeghatározó lépés lehet, s azzal a tioszulfátionok gyorsan elreagálnak. Meghatározták a O_3SSNO^- képződési állandóját is. A O_3SSNO^- bomlására vonatkozó kinetikai kísérleteinkben kéttagú sebességi egyenletet kaptunk [59].

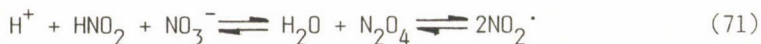
$$v = k [O_3SSNO^-]^2 + k^1 [O_3SSNO^-] \quad (70)$$

Jelenleg is folyamatban vannak azok a kísérletek, amelyekben az anionos tionitritek kémiáját tanulmányozzuk.

Egy másik kén-nitroso vegyület a nitrozil-tiocianát, $ONSCN$ bomlásával szintén foglalkoztunk. Itt ismét ki lehet mutatni a sebességi egyenletben egy $[ONSCN]$ -re nézve másodrendű tagot [59].

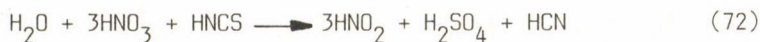
Összefoglalóm utolsó részében a salétromsavas oxidációkkal foglalkozom. E reakciók közül sokban a salétromossav nyomok katalizátorként szerepelnek azért, hogy így N_2O_4 , ill. NO_2 jöhet létre, s ezek sok reakcióban az aktív részecske szerepét játsszák. Minthogy a salétromsavas oxidációkban rendszerint salétromossav képződik termékként, s ez ismét N_2O_4 és NO_2 képződése közben reagálhat a salétromsavval, sok ilyen oxidációs folyamat

autokatalitikus jellegű. A reakciók lassan indulnak, lévén hogy a nitrát-ion csak kevésbé nukleofil, s így az N_2O_4 képződése (amit először Abel [1] mért ki) gyakran kezdetben egészen lassú.



Ha megfelelő koncentrációban salétromossavval reagáló anyag, mint pl. karbamid, szulfaminsav vagy hidrazin van jelen, az oxidáció megindulását gyakorlatilag megakadályozhatjuk. A nitrit-befogó anyagok hatékonyságát Williams [60] tanulmányozta a Fischer-Hepp átrendeződésével kapcsolatban, azonban nagyon óvatossá kell lennünk, ha egyfajta körülményekre érvényes eredményekről másfajta körülményekre akarunk extrapolálni. A reakciósebességet egyrészt a savasság, másrészt a jelenlevő nukleofil anion katalitikus hatása is befolyásolja, s ez megglehetősen bizonytalanságot okoz.

Azt, hogy a reakciókban N_2O_4 vagy NO_2 lehet az aktív részecske, gyakran meg lehet állapítani a reakciósebességnek a salétromossav-koncentrációtól való függéséből. Erre vonatkozóan szolgáljon itt két példa: a tiocianát oxidációja salétromsav és salétromossav eleggyel (72) kis tiocianát-koncentrációban a (73) sebességi egyenlet szerint játszódik le, míg nagy koncentrációban a (74) egyenlet érvényes [61].



$$d[HNO_2]/dt = k [H^+]^2 [HNO_2] [NO_3^-] [SCN^-] \quad (73)$$

$$d[HNO_2]/dt = k' [H^+] [HNO_2] [NO_3^-] \quad (74)$$

Ezek világosan jelzik, hogy a tiocianát a N_2O_4 -dal (az ütközések gyakorisága által megszabott határsebességgel közeli gyakorisággal) reagál. Nagy tiocianát-koncentrációban viszont már elegendően sok HSCN van jelen ahhoz, hogy az valamennyi képződő N_2O_4 -dal azonnal elreagáljon, s így a sebességet (74) adja meg. A kutatás során, amikor megoldunk egy régebbi problémát, gyakran találkozunk újabbakkal. Ezek a vizsgálatok vezettek el bennünket például arra, hogy a nitrozil-tiocianát képződési [62] és a HNCS disszociációállandóját meghatározzuk, valamint, hogy tanulmányozzuk a tiocianát hidrolízisének kinetikáját [64].

A másik példa, amely azt mutatja, hogy a nitrogén(IV)-oxid monomerje (NO_2^*) szintén lehet reaktív részecske, a hexaciano-ferrát(III)-ion és a salétromossav-salétromsav elegy közötti reakció tanulmányozásából származik.

zik. A reakcióban a $\text{Fe}(\text{CN})_6^{3-}$ és NO_2^\cdot kölcsönhatásakor egy pentaciano-nitrozil-ferrát(II)-tal közeli rokonságban levő képződmény:

$[(\text{NC})_4\text{Fe}^{\text{II}}\mu(\text{NO})\text{Fe}^{\text{II}}(\text{NO})(\text{CN})_4]^{3-}$ jön létre. Az NO_2 szerepére elsősorban a kinetikai egyenlet utal.

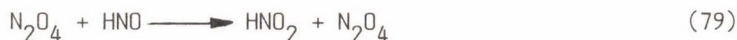
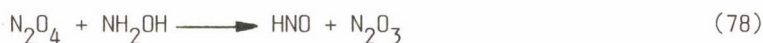
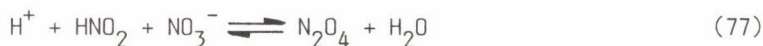
$$v = k h_0^{1/2} [\text{HNO}_2]^{1/2} [\text{NO}_3^-]^{1/2} [\text{Fe}(\text{CN})_6^{3-}] \quad (75)$$

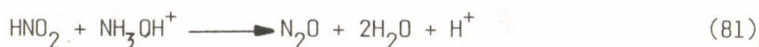
Haonló sebességi egyenletet figyeltünk meg a $\text{Fe}_2(\text{CN})_{10}^{4-}$ salétromossav+salétromsavval való reakciójában is [66]. Azokat a reakciótagokat, amelyekben h_0 , $[\text{HNO}_2]$ és $[\text{NO}_3^-]$ az $1/2$ hatványon szerepel, nagyon nehéz lenne másként értelmezni, mint azzal, hogy az egyensúlyi koncentrációban levő NO_2^\cdot reagál a vas(III)-cianokomplexszel.

A salétromsavnak egy másik autokatalitikus reakciója, amelyben a salétromossav katalizátorként szerepel, technikai szempontból sem közömbös. A szóban forgó rendszer a hidroxil-amin bomlása salétromsavas közegben. A (76) egyenlettel felírt sztöchiometria nem egészen helyes, mert kis mennyiségben ugyan, de salétromossav is képződik. Ez a termék pedig nagyon fontos a reakciómechanizmus szempontjából.



A hidroxil-amin a salétromossavval nem túl gyorsan reagál, amint azt az előzőekben már láthattuk, és elegendően híg salétromsav oldatban a (76) reakció gyakorlatilag nem játszódik le. 2,5 M savkoncentráció körül, szobahőmérsékleten általában egy indukciós periódus figyelhető meg, amit egy gyors autokatalitikus reakció követ, s valamennyi hidroxil-amin elfogy. Még nagyobb savkoncentrációban az indukciós periódus rövidebb, nátrium-nitrit hozzáadására pedig gyakorlatilag teljesen el is tűnik. Ezzel szemben, ha hatékony nitrit reagenst, pl. hidrazint vagy szulfaminsavat alkalmazunk, az indukciós periódus jelentősen megnő. Hidroxil-aminon jelzett N-15 izotópos vizsgálatok kimutatták, hogy lényegében valamennyi N_2O a már ismerős salétromossav--hidroxil-amin reakcióból származik (81). A mechanizmusra vonatkozó elképzelést a (77)-(81) folyamatok írják le:





Brown és munkatársainak [22] újabb vizsgálatai megerősítették a mechanizmust, s további részleteket is felderítettek. E szerzők kis koncentrációban N_2 nyomokat is találtak, amit a (28) reakciónak tulajdonítottak.

Nem szabad azonban azt gondolnunk, hogy a salétromsav valamennyi oxidációja salétromossav által katalizált reakció. A nitrozóniumion egy elég jól ismert részecske és mint aktív oxidálószer játszik szerepet a salétromsav és hidrazin [69], szulfaminsav [70] és hidrogén-azid [71] reakciójában. Mindezek a szubsztrátumok hatékony nitrit "befogók", így a salétromossav katalizált reakciói kizárhatók. Ez persze nem azt jelenti, hogy a salétromossav nem lehet a reakciókban köztitermék, azonban, amint képződik, gyorsan el is távozik a rendszerből és nem halmozódhat fel elegendően nagy koncentrációban ahhoz, hogy egy külön reakcióutat nyisson meg a N_2O_4 vagy NO_2 révén. A tiocianát reakciója közepesen tömény salétromsavval nitrit szkevendzserek jelenlétében [72] jelentősen különbözik attól, amit a salétromossav-salétromsav keverékben találtunk. A hidrogén-azid salétromsavas oxidációját könnyen értelmezni lehet egy oxigén kötésű nitril-azidon keresztül,



s meglehet, hogy a nitril-kémia a salétromsav kémiájában éppoly gazdag terület, mint a nitrozil-kémia a salétromossav kémiájában.

Végül a szerző köszönetet mond hallgatóinak, akik éveken keresztül segítséget nyújtottak sok probléma felvetésében és megoldásában. Külön köszönet illeti Dr. M. N. Hughes-t hosszú éveken át nyújtott baráti segítségért. A kutatásaink visszatérő momentumra, hogy egy-egy probléma megoldása kor mindig merülnek fel mások, újabbak. Természetesen ez általában így is szokott lenni. Nagy örömet okoz azonban mindig az, amikor valamely olyan problémára derül fény, amelyet korábbi kutatások megoldatlanul hagytak.

A jelenlegi összefoglaló azokon az előadásokon alapszik, amelyeket 1982 októberében a debreceni Kossuth Lajos Tudományegyetem Fizikai Kémiai Tanácskén tartottam.

Köszönetemet fejezem ki ezért a British Council-nak és a magyar Művelődési Minisztériumnak, hogy a látogatást lehetővé tették, valamint Beck Mihály professzornak és kollégáinak vendégszeretetükért és élénk tudományos érdeklődésükért.

ÖSSZEFOGLALÁS

A szerző a salétromossav, illetve nitrition reakcióiban kapott kinetikai eredményeket foglalja össze. Részben irodalmi adatok, de főképp saját több évtizedes munkája alapján áttekinti azokat a fő jellegzetességeket, amelyek a szervetlen vegyületek nitrozálási folyamataira jellemzőek. Számos reakció részletes elemzéséből megadja a reakciók mechanizmusainak általános vonásait.

SUMMARY

The kinetic results involving the reactions of nitrous acid and nitrite ions are summarized. The fundamental characteristics of the nitrosation of the inorganic compounds are reviewed partly on the bases of literature data, but in majority using the work of author's laboratory during more decades. From the analysis of a number of reactions the general features of the reaction mechanisms have been stated.

IRODALOM

1. W. C. Bray: Chem. Rev. **10**, 161 (1932).
2. H. Schmid, Z. Electrochem., **42**, 579 (1936).
3. L. P. Hammett: "Physical Organic Chemistry", McGraw Hill, N. Y., (1940) 294.
4. E. D. Hughes, C. K. Ingold, J. H. Ridd: J. Chem. Soc., 88 (1958).
5. C. A. Bunton, G. Stedman: J. Chem. Soc., 240 (1981).
6. G. Y. Markovits, S. E. Schwartz, L. Newman: Inorg. Chem. **20**, 445 (1981).
7. M. Gratzel, S. Taniguchi, A. Henglein: Ber. Bunsenges. Phys. Chem., **74**, 488 (1970); M. Gratzel, A. Henglein, J. Lilie, G. Beck: Ber. Bunsenges. Phys. Chem., **73**, 646 (1969).
8. H. Schmid, H. Muhr: Z. Electrochem., **43**, 626 (1937).
9. E. D. Hughes, C. K. Ingold, J. H. Ridd: J. Chem. Soc., 82 (1958).
10. G. Stedman. P. A. E. Whincup: J. Chem. Soc., 5796 (1963).
11. J. H. Ridd: Quart. Rev., **15**, 418 (1961).
12. C. A. Bunton, D. R. Llewellyn, G. Stedman: J. Chem. Soc., 568 (1959).
13. M. Anbar, H. Taube: J. Amer. Chem. Soc., **76**, 6243 (1954).
14. D. J. Benton, P. Moore: J. Chem. Soc. A., 3179 (1970).
15. J. H. Ridd: Adv. Phys. Org. Chem., **16**, 1 (1978).
16. H. Friedman, A. A. Bothner-By: J. Chem. Phys. **20**, 459 (1952).
17. M. N. Hughes, G. Stedman: J. Chem. Soc., 2824 (1963).
18. M. N. Hughes, M. A. Hussain, G. Stedman: J. Chem. Soc. B., 597 (1968).
19. M. T. Beck, G. Rabai: J. Chem. Soc. Dalton.: 573 (1982).
20. F. T. Bonner: magán közlés.

21. M. N. Hughes, T. D. B. Morgan, G. Stedman: J. Chem. Soc. B., 344 (1968).
22. M. R. Bennett, G. M. Brown, L. Maya, F. A. Posey: Inorg. Chem., 21, 2461 (1982).
23. M. Hutchinson, G. Stedman: J. Chem. Soc. Perkin II, 93 (1973).
24. R. J. Hill, G. Stedman: J. Chem. Soc. Perkin II, 2153 (1973).
25. E. Abel, A. Orlick, J. Proisl: Monatsh 72, 1 (1938).
26. M. N. Hughes, G. Stedman: J. Chem. Soc., 1239 (1964).
27. M. N. Hughes, G. Stedman: J. Chem. Soc., 163 (1964).
28. J. R. Buchholz, R. E. Powell: J. Amer. Chem. Soc., 85, 509 (1963).
29. M. N. Hughes, G. Stedman: J. Chem. Soc., 4230 (1963).
30. J. R. Buchholz, R. E. Powell: J. Amer. Chem. Soc., 87, 2350 (1965).
31. G. Stedman: Adv. Inorg. Chem. Radiochem., 22, 113 (1979).
32. J. H. Anderson: Analyst, 88, 4941 (1963).
33. C. N. Polydoropoulos, M. Pipinis: Z. Phys. Chem. (Frankfurt), 40, 322 (1964).
34. P. A. S. Smith: "Open Chain Nitrogen Compounds", Benjamin, N. Y. Vol.2., 14 (1966).
35. J. R. Perrott, G. Stedman, N. Uysal: J. Chem. Soc. (Dalton), 2058 (1976).
36. K. Clusius, E. Effenberger: Helv. Chim. Acta., 38, 1843 (1955).
37. G. Stedman: J. Chem. Soc., 2943 2949 (1959).
38. V. S. Koltunov, V. I. Marchenko: Kinet. Katal., 7, 224 (1966).
39. K. G. Phelan, G. Stedman: J. Chem. Soc., Dalton, 1603 (1983).
40. G. Stedman, R. J. Gowland: nem közölt eredmények.
41. A. M. M. Doherty, G. Stedman: nem közölt eredmények.
42. J. R. Perrott, G. Stedman, N. Uysal: J. Chem. Soc. Perkin II, 274 (1974).
43. G. Stedman, N. Uysal: nem közölt eredmények.
44. G. Stedman, N. Uysal: J. Chem. Soc. Perkin II, 667 (1974).
45. F. E. Condon, R. T. Reece, D. G. Shapir, D. C. Thakker, T. B. Goldstein: J. Chem. Soc. Perkin II, 112 (1974).
46. J. Thiele: Ann., 376, 264 (1910).
47. S. Oae, Y. H. Kim, D. Fukushima, K. Shinhama: J. Chem. Soc. Perkin II, 913 (1978).
48. A. E. Werner: J. Chem. Soc., 101, 2180 (1912); M. E. Coade, A. E. Werner: J. Chem. Soc., 102, 1221 (1913).
49. K. Y. Al-Mallah, P. Collings, G. Stedman: J. Chem. Soc. Dalton, 2649 (1974).
50. P. Collings, G. Stedman: J. Chem. Soc. Perkin II, 1734 (1975).
51. M. S. Garley, G. Stedman: nem közölt eredmények.

52. P. Collings, M. S. Garley, G. Stedman: J. Chem. Soc. Dalton, 331 (1981).
53. L. Dózsa, I. Szilassy, M. T. Beck: Inorg. Chim. Acta., 17, 147 (1976).
54. M. S. Garley, H. Miller, G. Stedman: nem közölt eredmények.
55. F. Seel: Spec. Publ. Chem. Soc., 10, 7 (1957).
56. D. L. H. Williams: J. Chem. Soc. Perkin II, 128 (1977).
57. M. S. Garley, G. Stedman: J. Inorg. Nucl. Chem., 43, 2863 (1981).
58. J. O. Edwards: Science, 113, 392 (1951).
59. H. Huana, G. Stedman: nem közölt munka.
60. D. L. H. Williams: J. Chem. Soc. Perkin II, 655 (1975).
61. M. N. Hughes, E. D. Phillips, G. Stedman, P. A. E. Whincup: J. Chem. Soc. A., 1148 (1969).
62. G. Stedman, P. A. E. Whincup: J. Chem. Soc., 5796 (1963).
63. T. D. B. Morgan, G. Stedman, P. A. E. Whincup: J. Chem. Soc., 4813 (1965).
64. T. D. B. Morgan, E. D. Phillips, G. Stedman: J. Chem. Soc. A., 2318 (1969).
65. K. M. Davies, G. Stedman: J. Chem. Soc. Dalton., 2176 (1974).
66. P. Collings, G. Stedman: Inorg. Chim. Acta, 41, 1 (1980).
67. J. R. Pembridge, G. Stedman: J. Chem. Soc. Dalton., 1657 (1979).
68. R. J. Gowland, G. Stedman: J. Inorg. Nucl. Chem., 43, 2859 (1981).
69. V. S. Koltunov, V. A. Nikolskii, Yu. P. Agureev: Kinet. Katal., 7, 224, (1966).
70. M. N. Hughes, J. R. Lusty: Inorg. Nucl. Chem. Lett. 13, 37 (1977); D. Attwood, G. Stedman: J. Chem. Soc. Dalton., 508, (1976).
71. B. Maya, G. Stedman: J. Chem. Soc. Dalton., 256 (1983).
72. N. Thomas, G. Stedman: J. Inorg. Nucl. Chem., 39, 1015 (1977).

Fordította:

Dózsa László

AZ ÚJ NAGYIPARI SZÉNTÉCHNOLÓGIA KILÁTÁSAI

P Á L Y I G Y U L A

(MTA Petrolkémiai Kutató Csoport, 8200 Veszprém, Schönherz Z. u. 8.)

Érkezett: 1985. január 5-én

1. BEVEZETÉS

A XX. század vegyiparának igazi felfutása a szénleparlás alapjáról indult el [1]. E szakasz jellemző szerves vegyipari alapanyagai

- az acetilén,
- a benzol és
- a szintézis gáz (CO/H_2 elegyek),

időtartama kb. 40 év, 1910-1950.

A következő szakasz a II. világháború után feltárt és termelésbe állított hatalmas földgáz/kőolajtelepeken alapult [2-4]. A termékek halmazállapotából következő könnyű kezelhetőség (szállítás, technológiai műveletek) az ásványi szénhidrogénekre való majdnem teljes átállást eredményezett.

A tendencia töretlen kibontakozása az 1970-es évek elejéig tart; jellemző alapanyagok ezen időszakban (s jelenleg is) az olefinek.

A 70-es évek elején többrétegű válsághelyzet alakul ki, ennek jellemzői:

- a kőolajtermelő országok lassított kitermelésben és az árak magasán tartásában érdekeltek,
- egyes előrebecslések [2, 5] a kőolajkészletek gyorsan várható kimerülését jósolják,
- a világpolitikai helyzet destabilizálódik, s ezáltal a fejlett ipari és nyersanyagtermelő országok közötti szállítási távolság mind nagyobb rizikót jelent,
- hasonló problémának tekinthető, hogy egyes vezető kőolajtermelő országok politikai helyzete nagymértékben ingataggá vált (különösen Irán).

Ez a tünetcsoport, melyet egyszerűsítve "kőolajválságnak" szokás nevezni, bizonyos önvédelmi reflexeket váltott ki a fejlődés élvonalában járó ipari országokban (ill. multinacionális vállalatoknál). A reakció jellemzője, hogy felerősítette a műszaki fejlődés amúgy is meglevő egyes tendenciáit. A 70-es évek közepén úgy látszott, hogy a "kőszénkémia" új nagy fejlődési korszaka köszönt be. Nem vitás, hogy ez a periódus valóban hozott újat, de ez nem tekinthető egyértelműen szénkémiaának, hanem legfeljebb olyan új kémiai irányzatnak, amely figyelembe veszi a kőszént (de más primer nyersanyagokat is). Ezt a fejlődési szakaszt C_1 -kémiaának [6] (mivel főleg egy szénatomot tartalmazó vegyületekkel foglalkozik) vagy "alternatív szén-forrású" kémiaának szokás nevezni.

2. NYERSANYAGHELYZET

A jelen összefüggésben nem mellőzhető annak gondos vizsgálata, hogy mi a kémiai nagyipar tényleges szén(elem)-bázisa.

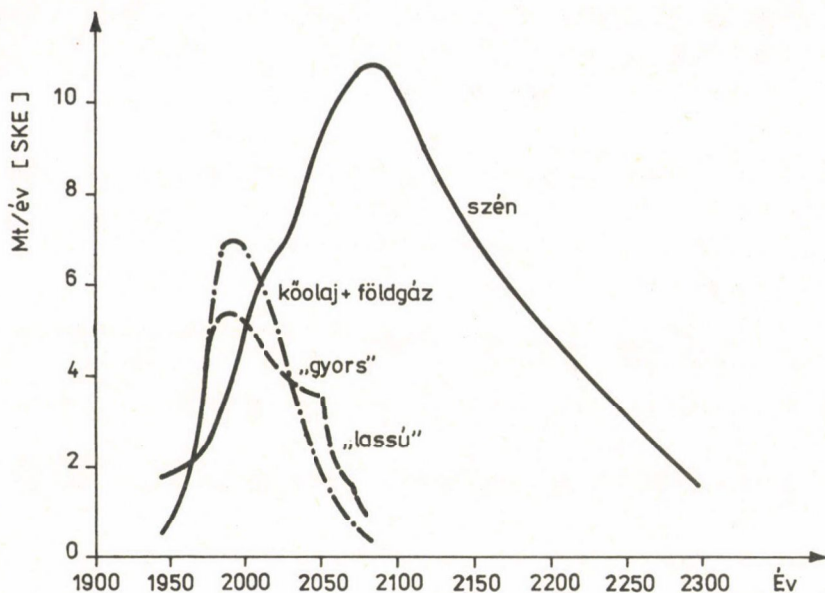
Nem tekinthető vitásnak, hogy a világ feltárt és becsült kőszén tartalékai jóval meghaladják a földgáz + kőolaj legoptimistább készletbecsléseit. A helyzetet a különböző irodalmi források [2, 7-10] alapján szerkesztett 1. ábra szemlélteti.

Egyszerűsítve ebből arra következtethetünk, hogy az ezredfordulóig, sőt utána is néhány évtizedig a földgáz + kőolaj ellátás biztosítva van. Különösen igaz ez a vegyiparra, hiszen még olyan országokban is, ahol az ásványi szénhidrogének vegyipari feldolgozása a legfejlettebb (USA, NSZK), a vegyileg átalakított rész nem haladja meg a 10 %-ot! Úgy látszik tehát, hogy a vegyipar petrokémiai nyersanyagellátását hosszú időre nem fenyegeti veszély.

Ez azonban közel sem ilyen egyszerű, ugyanis

- nem mindegy, milyen áron kapja a vegyipar a feldolgozandó ásványi szénhidrogént, valamint
- abban a pillanatban, hogy a fluid energiahordozók ára vagy/és mennyisége [11] az energiaiparnak problémát okoz, ezek (vagy helyettesítőik) előállítás desztillációs technikai kérdésből kémiai feladattá válik.

Nem kérdéses, hogy a ma használatos ásványi szénhidrogének legkomolyabb alternatívája (mind energia-, mind vegyipari szempontból) a kőszén. A fejlődés azonban más változatokat is eredményezett.



1. ábra. A világ tényleges és előrebecsült ásványi szénhidrogén és kőszén termelésének alakulása [2, 7-10]. Az ásványi szénhidrogéneknél "gyorsított" és "fékezett" kitermelési politika érvényesülését vettük figyelembe

A jelenleg elterjedten használt termelési technológiákkal az ásványi szénhidrogéneknek csak egy viszonylag kis része hozható felszínre. Ezért különös figyelem fordul (különösen pedig fordult a 70-es évek második felében) a kőolajtermelés ún. tercier módszerei felé [12]. Ennek lényege - mint ismeretes -, hogy a szénhidrogén kőzet határfelületi erők módosítására alkalmas vegyszereket juttatnak a tározórétegbe. Ily módon 10-30 %-os hozamnövekedést lehet elérni. A probléma jellegéből kifolyólag vegyipari feladat. Sajnos a legfontosabb kérdés egyelőre még függőben maradt: a terciér hozamnövelésnek ugyanis nincs egyértelmű megoldása, mezőről mezőre, sőt kútról kútra más és más vegyszerek bevetése válhat szükségessé. Ez pedig költséges kutatást és (néha) még költségesebb terep-próbákat igényel.

A "harmadik utas" változatok másik lehetőségének tekinthető a hatalmas kerozén tartalékok felhasználása. Az olajpalában, illetve olajhomokban található kerozén mennyiségét $6,5 \cdot 10^{15}$ t-ra becsülik, ebből a mai technológiákkal kb. $2,6 \cdot 10^{13}$ t nyerhető ki [13, 14] - több mint egymilliószorosa az ezredfordulóra prognosztizált (vö. 1. ábra) ásványi szénhidrogén termelés-

nek. Hátránya, hogy bár hatalmas mennyiségekben, de a világnak csak kevés helyén fordul elő (szállítás), továbbá az, hogy még a kőszénnél is nehezebben kezelhető (halmazállapot).

További lehetőség a "biomassza" termelése. Ennek figyelemreméltó kezdeményei vannak Brazíliában, de ez egyben az első súlyos problémákat is felszínre hozta (feldolgozástechnológia elégtelensége, éghajlati befolyás). Annyi már ma is világos: ez a megközelítés csak a harmadik világ egyes országaiban és esetleg Észak-Amerikában jelenthet távlati (rész-)megoldást, Európában aligha. A "kőolajválság" kezdeti időszakában nagy iramban indult meg a kutató-fejlesztő tevékenység, ez mostanra alaposan lelassult [15]. Figyelemreméltó, hogy a biomassza-termelés a jelen tanulmány súlypontját képező két vegyipari problémával (szintézis gáz és metanol előállítás) közös nevezőre hozható [16].

Az ipari és kommunális tevékenység következtében számos olyan anyag keletkezik, mely alternatív vegyipari szén-forrásként számításba jöhet. Ezek biztosan jóval drágább szén-hordozók [17], mint az említett nyersanyagok, de sok egyéb előnyük miatt figyelembe vehetők:

- mindenütt "rendelkezésre állnak", tehát a szállítási költség alacsonyan tartható;
- "megsemmisítésük" általában költségigényes, tehát árukat nem a nullától, hanem az így megtakarított összeg figyelembevételével kell(ene) számolni;
- több vonatkozásban átfednek a jelen tanulmány tárgyát képező anyagokkal, eljárásokkal.

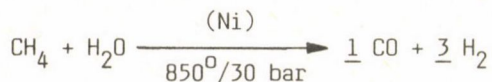
3. SZÉN - MONOXID ÉS SZINTÉZIS GÁZ

3.1. Előállítás

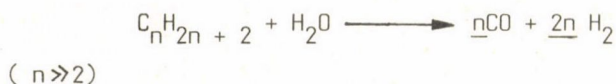
A szén-monoxid minden bizonnyal egyike a világon legnagyobb mennyiségben előállított vegyületeknek [18]. Igen nagy mennyiségben keletkezik melléktermékként is (pl. USA, 1979: 142 Mt [21]). Általában dihidrogénnel alkotott különböző molarányú elegyként (szintézisgáz, $\text{CO}/\text{H}_2 = 1 : 3 - 2 : 1$) állítják elő. Eredetileg szén alapon termelték (XX. szd. első fele), de előállításában manapság (még?) az ásványi szénhidrogének dominálnak: pl. az NSZK-ban a vegyipari célra felhasznált szén-monoxid mennyisége 1966-73 között [2] 722 Kt/év-ről 1391 Kt/év-re növekedett, ennek előállításában viszont a szén részesedése 33 %-ról 4,5 %-ra csökkent.

A jelenlegi iparilag is hasznosított fontosabb eljárások a következők:

- Metán reformálása gőzzel [19]:



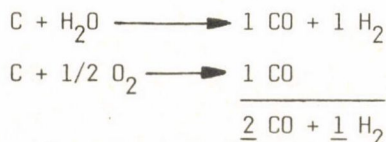
- Benzinpárlatok reformálása gőzzel [19]:



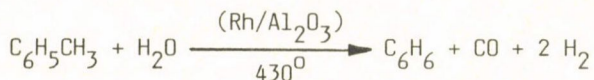
- Nehéz fűtőolaj parciális oxidációja (Shell elgázosítás [22]):



- Szén elgázosítás (legmodernebb változat: Shell-Koppers eljárás [23, 24]):



A vegyipar jelenlegi toluol-feleslege érdekessé teszi a következő (tudomásunk szerint iparilag még nem művelt) lehetőséget [25]:



Véleményem szerint a legnagyobb jövőbeli (sőt jelenlegi) jelentősége a Shell-Koppers eljárásnak van, mely lényegében minden szilárd halmazállapotú széntartalmú anyagra alkalmazható [16, 23, 24], hozama 93-98 %, és alig van mellékterméke.

A vegyipar jelenlegi szerkezete következtében a szintézisgáz előállításai eljárások "megélnék" egymás mellett, mivel különböző molarányú CO/H₂ elegyeket szolgáltatnak, s ez a felhasználás szempontjait is követi: így pl. a hidroformilezéshez 1 : 1 arány szükséges, a metanol szintézishez 1 : 2 stb. A szintézisgáz összetétele természetesen változtatható, az ún. vízgáz reakció (water gas shift reaction WGSR)



iparilag is megvalósított [26]. Általában heterogén katalizátort használ-

nak, de az utóbbi időben oldható átmenetifém katalizátorok kifejlesztésére nagy erőfeszítések történtek [27]. Ez különösen a WGSR-nak az ammónia-szintézisben játszott kulcsszerepe miatt fontos.

A WGSR CO veszteséggel jár, azért a CO szelektív abszorpcióját - koordinációs kémiai alapokon - iparilag alkalmas formában is kidolgozták [28-30].

3.2. Felhasználás

A szintézisgáz átalakításai alapját képezik olyan döntő fontosságú vegyipari termékek előállításának, mint

- ammónia,
- metanol,
- formaldehid,
- ecetsav

és az ezekből származtatható termékek.

A szintézisgáz ma iparilag művelt, ill. ipari megvalósításra érett átalakítási lehetőségeit a 2. ábrán foglaltuk össze vázlatosan.

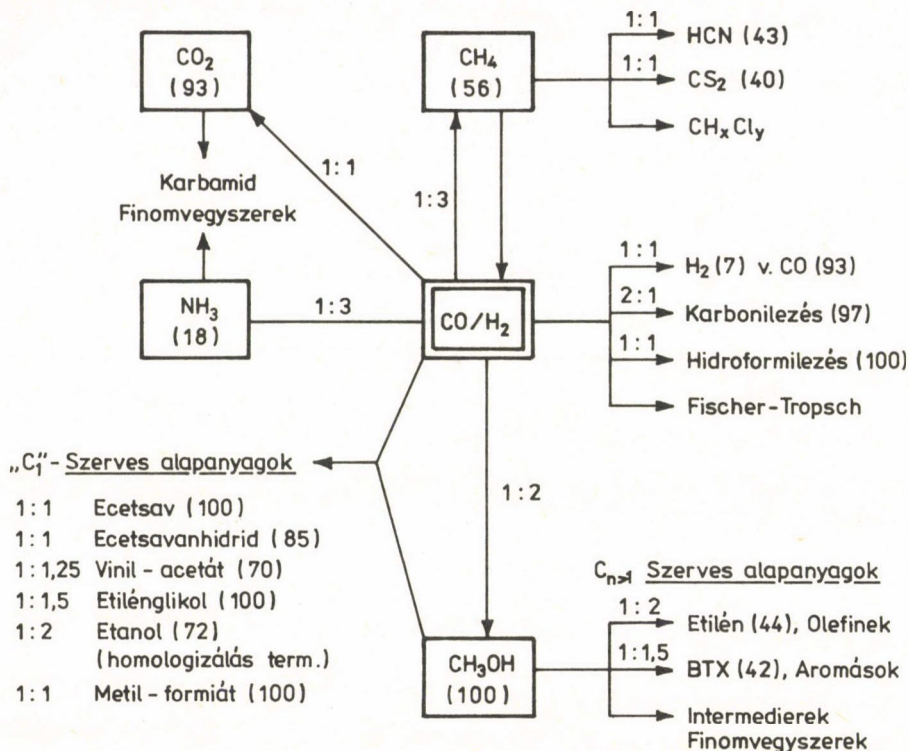
Tekintettel a hulladékszegény technológiák [31] egyre gyakrabban felmerülő szempontjára és energetikai kérdésekre, nyilván azok a termékek érdemlik a legnagyobb figyelmet, melyeknél a szintézisgáz legnagyobb része hasznosul. Ez különösen a metanol, az ecetsav, a metil-formiát és az etilénlikol kémiájára irányítja a figyelmet. Az ammóniaszintézis ebből a szempontból külön kezelendő, de pl. az ammónia + $\text{CO}_2 \longrightarrow$ karbamid reakcióút ugyancsak nagymértékben kedvező.

Néhány átalakítási lehetőséget részletesebben is meg kell vizsgálni, mivel e területeken a közeljövőben különösen nagymértékű fejlődés várható.

3.2.1. Szénhidrogének előállítása

Katalizátorok jelenlétében a szénhidrogének vízzel lejártszódó reakciója megfordítható folyamat. Ez a reakció általában Fischer-Tropsch (FT) szintézisként (1925) ismeretes, holott már a századfordulón leírták a metán ilyen alapon való előállítását. A reakció nyilvánvalóan csak akkor gyakorlati értékű, ha az ásványi szénhidrogén piacot politikai (háború stb.) okok korlátozzák. Ezt az eljárás ipari karrierje jól bizonyítja.

A FT szintézissel a II. világháborús Németország állított elő folyékony szénhidrogén üzemanyagot, maximum 600 Kt/év (46 % benzin, 2 % diesel-



2. ábra. Szintézisgáz fontosabb felhasználási lehetőségei. A termékek után zárójelbe tett számok azt jelentik, hogy a termékben a kiindulási szintézisgáz anyagának hány s%-a marad meg

olaj, 31 % vegyes egyéb) [32]. Jelenleg csak a világ egyetlen országában üzemel FT üzem: kőszén-bázison a Dél-afrikai Köztársaságban (Suid-Afrikaanse Steenkool Olie en Gaskorporasie: SASOL, Fe alapú katalizátor, 220-240 °C, 25 bar, évi termelés kb. 2 Mt [32, 33]). Más országokban csak kutatás folyik maximálisan kísérleti üzemi szintig. A kutatás elsődleges célja megváltoztatni a FT-termékek viszonylag széles eloszlási görbéjét (lineáris alkánok + olefinek), tehát javítani a szelektivitást. Ebben az irányban a hordozóra felvitt molekuláris katalizátorok [34, 35] vagy az ún. alakszelektív zeolitokra felvitt átmenetifém-katalizátorok [36-41] biztatóak. Az utóbbi típus új utat jelenthet alacsony szénatomszámú olefinek előállítására.

A szelektivitás javítását célzó törekvések egyik természetes útja a mechanizmus kutatása. E területen az elmúlt másfél évtizedben kiemelkedő

eredmények születtek [42-44], bár a probléma még közel sem tekinthető megoldottnak.

A szintézisgáz másik átalakítási lehetősége szénhidrogének irányába metanolon, ill. etanolon keresztül vezet. E területen ugyancsak élénk kutatási tevékenység folyik. Jelenleg a kidolgozott eljárások (telített szénhidrogénekre, ill. olefinekre) még nem gazdaságosak, de az elmúlt években nagy haladást értek el.

E ponton kapcsolódik a kérdéskörhöz a biomassza-felhasználás problematikája. Etilén, ill. butadién etanol alapon való előállítására az utóbbi időben számos kutatóhely törekedett [45-47].

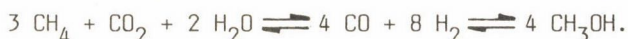
3.2.2. Alkoholok, aldehidek, karbonsavak előállítása

Ez a feladatkör lényegében a szén-monoxid hidrogénezését jelenti. Mind a heterogén-, mind homogénkatalitikus változatok ismereteseek. Az iparilag is megvalósított eljárások legnagyobb része heterogénkatalitikus.

A kémiaileg legegyszerűbb eset, a metanol előállítása, 1920 óta iparilag megvalósított [49, 50]:



Előnyös a metanolüzem összekapcsolása ammóniaüzemmel. Ily módon a WGSR-ben keletkező CO_2 mint szén-forrás hasznosítható [51]:



Ez különösen akkor előnyös változat, ha karbamidra mérsékelt az igény.

A modern fejlődés útját a metanolszintézisben is az oldható, molekuláris katalizátorok keresése jelzi. Eddig jó eredményeket értek el VIII. csoportbeli átmenetifémekkel, különösen Co [52], Rh [53-54] és Ru [55-57] alkalmazásával.

Más, alacsonyabb szénatomszámú alkoholok is előállíthatók közvetlenül a szintézisgázból. E reakciónál különösen a molekuláris vagy hordozóra felvitt Co [52, 58], ill. Rh [60] katalizátorok érdemelnek említést. Érdekes változat a cink-kromit/ K_2O katalizátor, ennél metanol mellett jelentős mennyiségű i-butanol keletkezik [61].

Etilénglikol ugyancsak előállítható egy lépésben szintézisgázból, de az eddig alkalmazott Co [62], Rh [53, 54, 63] vagy Ru [64, 65] alapú eljárások szelektivitása nem megfelelő, ezért az indirekt (metanol, formaldehid) reakcióutak gazdaságilag vonzóbbak.

Formaldehid elvileg előállítható szintézisgázból, de a gyakorlatilag hasznosított reakcióút metanolon át vezet, ezzel később foglalkozunk.

Az etanol direkt szintézisének valószínűleg acetaldehid az egyik intermedierje. Megfelelő összetételű szintézisgáz ($\text{CO}/\text{H}_2 = 2 : 3$) már viszonylag alacsony nyomáson (>10 bar) nagy egyensúlyi acetaldehid koncentrációt eredményez. A gyakorlatilag alkalmas eljárások azonban mégis inkább kerülőutakat (metanol, etilén) alkalmaznak.

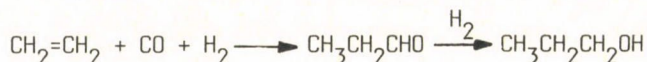
A karbonsav-sorozatban elvileg sok vegyület előállítható szintézisgázból. A probléma itt is a szelektivitás. Egyetlen használható eljárás van, a Union Carbide-é [66], mely Rh alapú katalizátor alkalmazásával ecetsav (+ etanol) előállítására használható. A kutatómunka e területen is intenzív.

A szén-monoxid oxigéntartalmú vegyületekké való hidrogénezése a FT szintézishez hasonló problémákat vet fel. A mechanizmusok nem ismertek, vélhetően ezért a szelektivitások gyakorlati célokra - kevés kivétellel - nem alkalmasak. Ez az egyik oka annak, hogy az utóbbi években e területen is rendkívüli intenzitású kutatómunka folyt [67-69], s a publikált anyag valószínűleg töredéke az összesnek, az igazán érdekes felismerésekkel majd néhány év múlva, szabadalmak formájában találkozunk.

3.2.3. Szén-monoxid és szintézisgáz alkalmazása karbonilezési reakciókban

Az iparilag végrehajtott karbonilezési reakciók éves termelési kapacitása kb. 7 Mt, ennek 75 %-a hidroformilezésre (oxo-szintézis), 15 %-a ecetsavszintézisre, 9 %-a a Reppe-féle karbonilezésre és mindössze 1 %-a a Koch-féle karbonilezésre esik [70-73]. Ez azt jelenti, hogy a gyakorlatilag hasznosított karbonilezési reakciók 99 %-ához átmenetifém-karbonil (Co, Rh, Ni, Pd) katalizátorokat használnak.

A hidroformilezés 1 mól H_2 és 1 mól CO bevitele egy telítetlen molekula, H és aldehidcsoport formájában. Gyakran az aldehid további hidrogénezését (alkohollá) ugyanazon reaktorban végzik:



A hidroformilezés ma sem teljesen megoldott problémája az aldehidcsoport irányítása aszimmetrikus olefineknél. Ennek oka a reakció még ma sem teljesen ismert mechanizmusa. Ez a mai kutatások egyik célpontja [74-78], az empirikus, szemiempirikus optimalizálási lehetőségek nagyjából kimerültek, új alapvető felismerések szükségesek a továbblépéshez.

Az iparilag megvalósított hidroformilezés 2/3-a [71] propilén átalakítására esik. A termék butiraldehid (ill. ebből kondenzációval 2-etil-hexanol-1) és n-butanol. A fennmaradó részben a legnagyobb szerepet C_7 - C_{12} terminális olefineknek a megfelelő oxo-alkoholokká történő konvertálása (lágyító és alkilszulfát alapanyagok) játssza. (Ez utóbbi reakció megvalósítására történt az egyetlen hazai kísérlet: az 50/60-as évek fordulója körül a MÁFKI eljárásaira és adaptációira épült kísérleti oxo-üzem működött Péten, a nagyipari megvalósulás azonban túlnyomórészt nyersanyagproblémák miatt, elmaradt. E tervnek a mai napig ható eredménye a veszprémi átmenetifém-organikus iskola kialakulása (Markó László vezetésével), előbb a MÁFKI-ban, majd 1966 óta a VVE Szerves Kémia Intézetében, ill. az MTA Petrolkémiai Kutató Csoportban.)

Az ún. Reppe-féle karbonilezés olefinek vagy acetilének reakciója szén-monoxiddal és mozgékony hidrogénatomot tartalmazó vegyületekkel [79, 80]:



$X = OH, OR, NR_2, OC(O)R, Cl.$

A reakciót kezdetben főként acetilének nikkell-karbonilok jelenlétében történő átalakítására dolgozták ki [80], mai alkalmazásánál a telítetlen szubsztrátum elsősorban olefin, a katalizátorok főleg Ni- [49], Co- [81] és Pd-komplexek [82-84], némelykor Rh, Fe vagy Ru alkalmazását javasolják.

Ma a gyakorlatban két nagyobb volumenű ipari tétel dominál:

- a) propionsav etilénből, nikkell-propionát katalizátor-prekurzorral (BASF) [49],
- b) egyenesláncú, primer, nagyobb szénatomszámú ($C_{n>7}$) karbonsavészterek terminális olefinből és alkoholból $Co_2(CO)_8$ /piridin rendszer jelenlétében [85] (az észtereket egy további lépésben lágyító- vagy detergens-alkohollá hidrogénezik).

A reakció mechanizmusára ma egy 20 éves elképzelést fogadnak el [86-88], a részletek modernebb megvilágítása nyilván gyakorlati eredményhez is vezethet.

A Koch-féle karbonilezés kívül esik a jelen munka keretein, itt csak egy jó összefoglaló dolgozatra utalunk [89]. E reakció továbbfejlődése valószínűleg ugyancsak a fémorganikus kémia területén várható: főcsoportbeli

fémek (Li, Mg) szerves származékainak karbonilezése [90] (ami a szén-monoxidnak ugyancsak merev Lewis-féle savakkal történő aktiválását jelenti).

A Reppe-féle karbonilezés egyik változatának tekinthető és - véleményem szerint - közvetlenül az ipari alkalmazás küszöbére jutott reakció az alifás és aromás halogenidek karbonilezése, általában ugyancsak mozgékony hidrogént tartalmazó koszubsztrátumokkal:



X = Cl, Br, I, R'SO₃; Y = OH, OR'', NR'₂'; R = alkil, aril; R' = MeC₆H₄; R'' = alkil.

A reakció ismert katalizátorai átmenetifém-karbonilok, elsősorban Co, valamint Pd és Ni. A reakciót Reppe eredetileg az olefin/acetilén karbonilezéséhez hasonlóan alap-kemikáliák előállítására javasolta. Az újabb kutatási eredmények az érdeklődésnek elsősorban a finomvegyszer-ipar felé való eltolódását jelzik; ez érthető, hiszen az alkil-, ill. aril-halogenidek viszonylag magasabb árát csak értékesebb végtermék bírja el.

A szerves halogenidek karbonilezésével kapcsolatos kutatásoknak az utóbbi 5-6 évben új lendületet adott a fázisátmeneti katalízis ("fázis-transzfer" katalízis, PTC) és a fémorganikus katalízis kombinációja [91]. A legújabb szabadalmak majdnem kizárólag e területről valók. A PTC módszer lehetőséget ad különösen értékes kétszeresen karbonilezett termékek (piroszőlősav és származékai) előállítására is [92-95].

A szerves halogenidek karbonilezése általában enyhe körülmények között (max. 50 bar) megvalósítható reakció. Így viszonylag kevésbé beruházásigényes és a magyar vegyipar szerény technológiai feltételei (és fegyelme) mellett is (esetleg) megvalósítható lehet egyik-másik változata.

A karbonilezéssel való lánchosszabbítás további ideális kiindulóanyagai az alifás alkoholok. Alkoholok karbonilezése számos különféle termékhez vezethet, itt csak a három legfontosabb változattal foglalkozunk.

Metanol ecetsavvá történő karbonilezése évi 1 Mt mennyiségű terméket szolgáltat. A Monsanto homogénkatalitikus eljárása az egyetlen iparilag hasznosított megoldás. Ez jodiddal promoteált Rh komplex katalizátort használ, 1970 óta üzemel [72, 73, 96, 97]. A katalitikus folyamat főbb lépései ismertek [98, 99], de tekintettel a nagy gazdasági háttérre, ma is intenzív kutatás folyik. Természetesen nagyobb szénatomszámú savak és észterek előállítása is lehetséges mind a szabadalmi, mind a nyílt irodalom tanúsága szerint.

Az alkoholok (elsősorban a metanol) katalitikusan aldehidekké [100, 101] vagy egy széhatommal hosszabb láncú alkoholokká [102, 103] alakíthatók. E reakciókhoz elsősorban joddal vagy kovalens jód-vegyületekkel promoteált kobalt karbonil katalizátort alkalmaznak [104]. A reakció mérsékelt szelektivitása eddig útját állta az ipari megvalósításnak, de az újabb eredmények (metanolból etanol, max. konverzió 89 % [100], max. szelektivitás 90 % [101] - sajnos nem ugyanazon katalizátorral!) arra utalnak, hogy az eljárás kutatása közel van a gyakorlatban alkalmazható eredményekhez.

Az alkoholok karbonilezésének további fontos lehetősége a benzilalkohol átalakítása 2-fenil-etanollá ugyancsak I/Co katalizátorrendszerrel [105]. Ez az eljárás azért vált jelentőssé, mert az utóbbi években a világpiacon toluol felesleg mutatkozik, és így egy toluol \rightarrow benzilalkohol \rightarrow 2-fenil-etanol \rightarrow sztirol reakciósor gazdaságossága összemérhetővé válhat más sztirol előállítási módzatokéval.

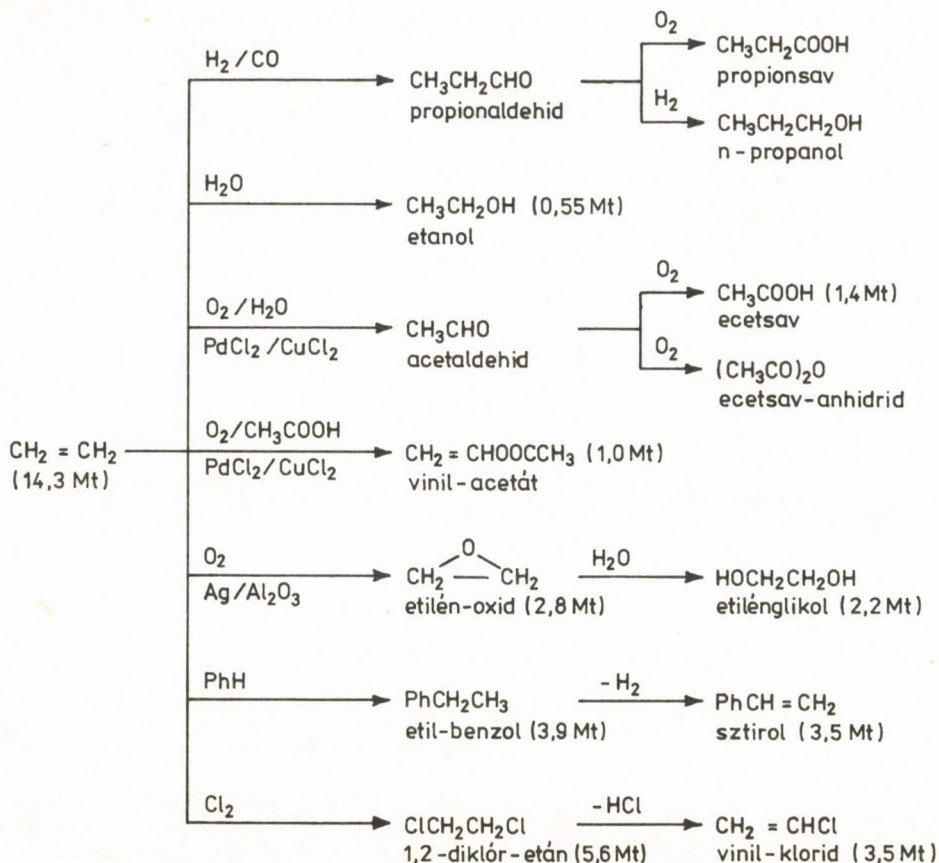
4. O L E F I N E K

Nem vitás, hogy a mai szerves kémiai nagyipart az olefinek dominálják (1. táblázat). Ez a helyzet még valószínűleg jó ideig fennmarad, hiszen a

1. táblázat

Olefinek és homopolimerjeik termelési adatai
az Egyesült Államokban [106]

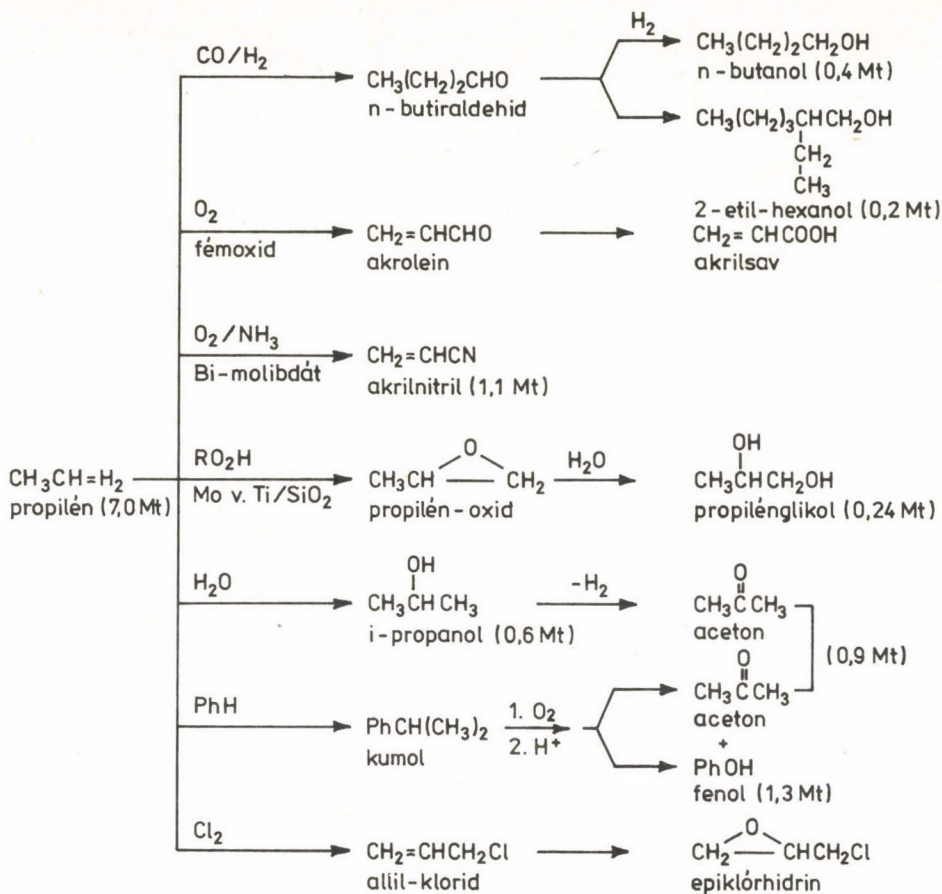
Termék	Termelés (Mt/év)	
	1982	1983
Etilén	12,3	14,3
Polietilén	6,2 (50 %)	7,9 (55 %)
Propilén	6,3	7,0
Polipropilén	1,7 (37 %)	2,2 (33 %)
Sztirol	3,0	3,0
Polisztirol	1,6 (53 %)	1,8 (60 %)



3. ábra. Etilén fontosabb ipari kémiai átalakításai. A termékek után zárójelben az 1983-as USA termelési adatok, amennyiben fellelhetők (50 legnagyobb volumenű termék). (Az adatok nem jelentik azt, hogy az illető terméket ilyen mennyiségben csak etilénből állították volna elő)

hatalmas beruházásokkal, az elmúlt 2 évtizedben épített olefin előállító és feldolgozó üzemek értékét nyilván nem lehet nagyobb megrázkódtatás nélkül a világgazdaság vérkeringéséből kikapcsolni. Ezen döntő fontosságú tény figyelembevétele mellett szól két szempont, amit a jelen összeállítás keretében alaposabban meg kell vizsgálnunk:

- Főként az alacsonyabb szénatomszámú (C_{2-4}) olefinek a kőolaj/földgáz árak bizonyos emelkedése után viszonylag gazdaságosan köszén alapon is hozzáférhetők.



4. ábra. Propilén fontosabb ipari kémiai átalakításai. A termékek után zárójelben az 1983-as USA termelési adatok, amennyiben fellelhetők (50 legnagyobb volumenű termék). (Az adatok nem jelentik azt, hogy az illető terméket ilyen mennyiségben csak propilénből állították volna elő)

b) Az olefinek kémiai átalakítási termékei, talán csak a homopolimeriek kivételével, heteroatomot, mégpedig leggyakrabban oxigént tartalmazó vegyületek. Ezek előállításához pedig más utak is vezetnek, mint az olefineken keresztül.

Az a) szemponttal a 3.2.1. pontban már foglalkoztunk.

A b) alatti szempont jobb megvilágítására összeállítottuk az etilén és a propilén fontosabb nem polimerizációs kémiai átalakításait. Az arányok érzékeltetésére feltüntettük ezen termékek termelési adatait is (USA, 1983 [106]). Ezeket a vázlatokat a 3. és 4. ábrán mutatjuk be. E reakciókból jól

látható, hogy az egyszerűbb olefinek vegyipari átalakításának többsége oxigéntartalmú funkciós csoportok kialakítását jelenti [107]. Ennek közvetlen következménye, hogy a termékek nagy része CO/H₂ kiindulási alapon jól előállítható, mint ez az előzőekből már kitűnt. A szén-bázisú alternatív lehetőségeket az etilén és a propilén származékaira vonatkozóan a 2. és 3. táblázatban foglaltuk össze. A mondottak távlati következménye pedig, hogy egy feltételezett, túlnyomórészt szintézisgáz alapú szerves vegyiparban e vegyületek megközelítéséhez nem csak, sőt esetleg egyáltalán nem az olefineken keresztül vezető út gazdaságos. Az utóbbi szempont mai elemzéséhez azonban még hiányzik egy reális kiindulási adatbázis.

2. táblázat

Etilén és szerves vegyipari származékainak hozzáférhetősége
kőszén alapon

Vegyület	Alternatív reakcióút(ak)
Etilén	$\text{CO/H}_2 \xrightarrow[\text{FT}]{\text{módosított}} \text{CH}_2=\text{CH}_2$ [108]
Polietilén	$\text{CO/H}_2 \longrightarrow \text{"polimetilén"}$ [2]
Propionsav	$ \begin{array}{lcl} \text{CH}_3\text{COOH} & \xrightarrow{\text{CO/H}_2} & \text{CH}_3\text{CH}_2\text{COOH} \quad [109] \\ \text{CH}_3\text{CH}_2\text{OH} & \xrightarrow{\text{CO/H}_2} & \text{CH}_3\text{CH}_2\text{COOH} \quad [32] \\ \text{HCOOC}_2\text{H}_5 & \xrightarrow{\text{izomerizáció}} & \text{CH}_3\text{CH}_2\text{COOH} \quad [110] \end{array} $
n-Propanol	$ \begin{array}{lcl} \text{CO/H}_2 & \xrightarrow{[52, 58]} & \text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}_2\text{OH} \\ \text{CH}_3\text{CH}_2\text{OH} & \xrightarrow{\text{CO/H}_2} & \text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}_2\text{OH} \quad [32] \end{array} $
Etanol	$ \begin{array}{lcl} \text{CO/H}_2 & \xrightarrow{[59]} & \text{CH}_3\text{CH}_2\text{OH} \\ \text{CH}_3\text{OH} & \xrightarrow{\text{CO/H}_2} & \text{CH}_3\text{CH}_2\text{OH} \quad [111] \end{array} $

2. táblázat folytatása

Vegyület	Alternatív reakcióút(ak)
Acetaldehid	$ \begin{array}{l} \text{CO/H}_2 \xrightarrow{[32, 52]} \text{CH}_3\text{CHO} \\ \text{CH}_3\text{OH} \xrightarrow{\text{CO/H}_2 [100, 101]} \text{CH}_3\text{CHO} \\ \text{HCHO} \xrightarrow{\text{CO/H}_2 [112]} \text{CH}_3\text{CHO} \\ \text{CH}_3\text{CH}_2\text{OH} \xrightarrow{-\text{H}_2 [32]} \text{CH}_3\text{CHO} \end{array} $
Ecetsav	$ \begin{array}{l} \text{CO/H}_2 \xrightarrow{[66]} \text{CH}_3\text{COOH} \\ \text{CH}_3\text{OH} \xrightarrow{\text{CO/H}_2 [72, 73, 96, 97]} \text{CH}_3\text{COOH} \\ \text{HCOOCH}_3 \xrightarrow{\text{izomerizáció} [113]} \text{CH}_3\text{COOH} \end{array} $
Ecetsav-anhidrid	$ \begin{array}{l} \text{CH}_3\text{COOCH}_3 \xrightarrow{\text{CO} [114]} (\text{CH}_3\text{CO})_2\text{O} \\ \text{CH}_3\text{OCH}_3 \xrightarrow{2 \text{ CO} [114]} (\text{CH}_3\text{CO})_2\text{O} \end{array} $
Etilén-oxid	$ \text{HOCH}_2\text{CH}_2\text{OH} \xrightarrow{-\text{H}_2\text{O} [115]} \text{CH}_2-\overset{\text{O}}{\text{CH}_2} $
Etilénglikol	$ \begin{array}{l} \text{CO/H}_2 \xrightarrow{[52, 58]} \text{HOCH}_2\text{CH}_2\text{OH} \\ \text{CH}_3\text{OH} \xrightarrow{\text{CO/O}_2 [116]} (\text{CO}_2\text{CH}_3)_2 \xrightarrow{\text{H}_2} \text{HOCH}_2\text{CH}_2\text{OH} \\ \text{CH}_3\text{OH} \xrightarrow{-\text{H}_2} \text{HCHO} \xrightarrow{\text{CO/H}_2} \text{HOCH}_2\text{CHO} \xrightarrow{\text{H}_2 [62]} \text{HOCH}_2\text{CH}_2\text{OH} \\ \text{HCHO} \xrightarrow{\text{CO/ROH} [117]} \text{HOCH}_2\text{COOR} \xrightarrow{\text{H}_2} \text{HOCH}_2\text{CH}_2\text{OH} \end{array} $

2. táblázat folytatása

Vegyület	Alternatív reakcióút(ak)
Etil-benzol	-
Sztirol	$\text{PhCH}_3 \xrightarrow[\text{[118]}]{\text{O}_2} \text{PhCH}_2\text{OH} \xrightarrow{\text{CO/H}_2} \text{PhCH}_2\text{CH}_2\text{OH} \xrightarrow{-\text{H}_2\text{O}} \text{PhCH=CH}_2$
1,2-Diklór-etán	-
Vinil-klorid	$\text{HC}\equiv\text{CH} \xrightarrow[\text{[119]}]{\text{HCl}} \text{H}_2\text{C=CHCl}$

3. táblázat

Propilén és szerves vegyipari származékainak hozzáférhetősége
kőszén alapon

Vegyület	Alternatív reakcióút(ak)
Propilén	$\text{CO/H}_2 \xrightarrow[\text{[108]}]{\text{módosított FT}} \text{CH}_3\text{CH=CH}_2$
Polipropilén	-
Akrolein	$\text{HC}\equiv\text{CH} \xrightarrow[\text{[120]}]{\text{CO/H}_2} \text{CH}_2=\text{CHCHO}$
Akrilsav	$\text{HC}\equiv\text{CH} \xrightarrow[\text{[80, 120]}]{\text{CO/H}_2} \text{CH}_2=\text{CHCOOH}$

3. táblázat folytatása

Vegyület	Alternatív reakcióút(ak)
Akrilnitril	$ \begin{array}{l} 2\text{CO} + 2\text{H}_2 + \text{NH}_3 \xrightarrow{[121]} \text{CH}_2=\text{CHCN} \\ 2\text{CH}_3\text{OH} + \text{CO} + \text{NH}_3 \xrightarrow{[32]} \text{CH}_2=\text{CHCN} \end{array} $
Propilén-oxid	$ \text{CH}_3\text{CH}(\text{OH})\text{CH}_2\text{OH} \xrightarrow[-\text{H}_2\text{O}]{[115]} \text{CH}_3\text{CH} \begin{array}{c} \text{O} \\ \diagup \quad \diagdown \\ \text{CH}_2 \end{array} $
Propilénglikol	$ \text{CO}/\text{H}_2 \xrightarrow{[53, 63, 122]} \text{CH}_3\text{CH}(\text{OH})\text{CH}_2\text{OH} $
i-Propanol	$ \text{CH}_3\text{OH} \xrightarrow{[123]} (\text{CH}_3)_2\text{CO} \xrightarrow{[32]} (\text{CH}_3)_2\text{CHO} $
Aceton	$ \text{CH}_3\text{OH} \xrightarrow{[123]} (\text{CH}_3)_2\text{CO} $
Kumol	-
Fenol	-
Allil-klorid	-
Epiklórhidrin	-
Butilaldehid	$ \text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}_2\text{OH} \xrightarrow{[113]} \text{CH}_3(\text{CH}_2)_2\text{CHO} $
n-Butanol	$ \text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}_2\text{OH} \xrightarrow{[111]} \text{CH}_3(\text{CH}_2)_2\text{CH}_2\text{OH} $

A vázoltak hazai következményét abban látjuk, hogy az olefinkémiával kapcsolatos kutató-fejlesztő tevékenység jelenlegi szinten való tartása

indokolt. A tematika összeállításakor viszont fokozott figyelmet kell(ene) fordítani a szakirodalomban fellelhető legmodernebb irányzatokra. Ezek általában a molekuláris katalízissel vagy különleges hordozókkal kapcsolatosak (pl. gyökös folyamatok vagy C-H kötés aktiválása az előbbi, hordozóra felvitt molekuláris katalizátorok vagy különleges szintetikus zeolitok az utóbbi területen). E kutatási irányzatok fokozottabb művelése akkor is szükségesnek tekinthető, ha a következő néhány évtizedben a magyar vegyipar ásványi szénhidrogén-ellátása teljes egészében biztosított.

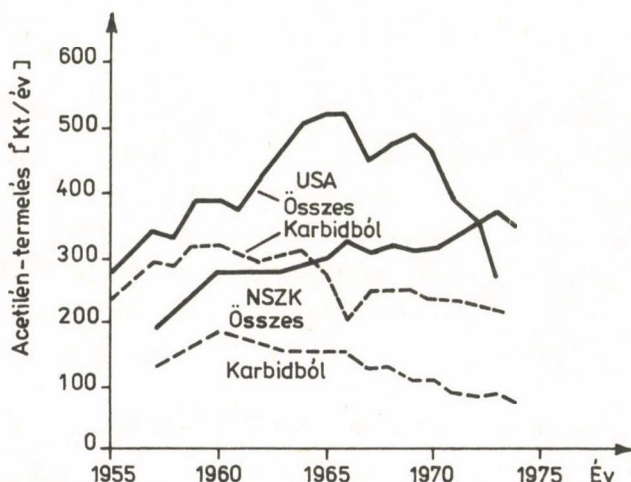
5. A C E T I L É N

Az acetilén a modern szerves kémiai nagyipar klasszikus alapanyaga.

Előnye

- sokoldalú és nagyfokú reaktivitása,
- egyszerű előállítás.

Az acetilén-kémia mai ipari helyzetét legjobban az a folyamat tükrözi, hogy előbb az acetilén előállítását állították át földgáz (metán parciális oxidáció stb.) alapra [124, 125], majd az acetilént felhasználó vegyipari technológiák részaránya és abszolút volumene erősen visszaesett [9, 126] (5. ábra).



5. ábra. Az Egyesült Államok és az NSZK acetiléntermelésének alakulása [2]

Ugyanakkor ismeretes, hogy az acetilénbázisú szintézisek általában sokkal jobb hozammal és enyhébb körülmények között kivitelezhetők, mint a megfelelő olefinbázisúak, tehát elvileg az acetilén jelentős technikai előnyökkel rendelkezik, amit csak robbanásvesélyessége korlátoz némiképp. Előállítására viszont nagymértékben energiaigényes.

Még csak néhány évvel ezelőtt is a jövő képe egyszerűnek látszott [127], az emelkedő kőolajárak és a 80-as évek közepére várt (atomerőmű alapú) olcsó energia komolyan szóba hozta az acetilén-alapú petrokémia újbóli "feléledésének" lehetőségét. Az olcsó energia reménye oly komoly volt, hogy számos kutatóprogram indult be az acetilén előállítási technológiák modernizálására (a "klasszikus" pirolízis-technológia finomítása [128, 129], ív-kemencés eljárások [130-132], laser-"pirolízis" [133], plazmakémiai kutatások [134-137] általában kőolaj alapon, de sikeres kutatások folytak a szén-alapú pirolízis területén is [138, 139]).

Ezzel az acetilénkutatási fellendüléssel egyidőben természetesen az acetilénbázisú szerves szintézisek kutatása is fellendült [140-144].

Az acetilénnel kapcsolatos optimizmus elég sokáig tartott, 1975-ben az Union Carbide még úgy nyilatkozott [145], hogy 1979-re felépít egy olyan pirolízis üzemet, mely flexibilisen acetilén céltermékekre is átállítható. (Nincs adatunk arról, hogy ez az üzem valóban felépült-e.)

Az olefin/acetilén versengés ma már - úgy tűnik - eldőlt, mégpedig a magas, és belátható jövőben egyre növekvő [146] energiaárak alapján az olefinek javára [9, 147].

A megmaradt (nyilván amortizációs okokból az egyes acetilénszármazékok előállítására szolgáló) acetilénbázisú vegyipar is egyre inkább vagy földgáz pirolízisre [148], vagy - esetleg - benzinpirolízis alapú olefingyárak acetilén-melléktermékeinek hasznosítására [148-150] áll át. Az utóbbi területen a TVK révén nagy hazai lehetőségek is nyílnak: jelenleg a TVK pirolízistermékeinek acetilén komponenseit hidrogénezi.

A nagyipari acetilén-kémiát már csak néhány erre specializált nagyvállalat (Union Carbide, GAF stb.) fejleszti [151], célipari acetilén és különösen értékes, aránylag speciális termékek (pl. 1,4-butándiol) előállítására.

E tendenciákból az a következtetés vonható le, hogy az igazán nagy volumenű vegyiparban az acetilén a belátható jövőben nem fog szerepet játszani, de kisebb volumenű termékeknél, melyek magasabb ára a nagy energiafajlagos költségeit "elbírja", számításba jöhet. A hazai kutatást is ige-

keztünk ebbe az irányba terelni, mint ezt a néhány publikált eredmény is jelzi [152-155].

6. SZÉN-DIOXID

A szén-dioxid elvileg lehetséges ipari szénforrás. Előnyei:

- halmazállapota,
- nagy mennyiségben gyártják, bányásszák ma is [156],
- oxigént tartalmaz, tehát oxigéntartalmú vegyületek előállítására elvileg nagymértékben alkalmas (vö. az 5. pontban kifejtettekkel),
- hulladéktermékként is nagy mennyiségben keletkezik, hulladékgáz-elegyekből viszonylag könnyen kinyerhető.

Hátránya:

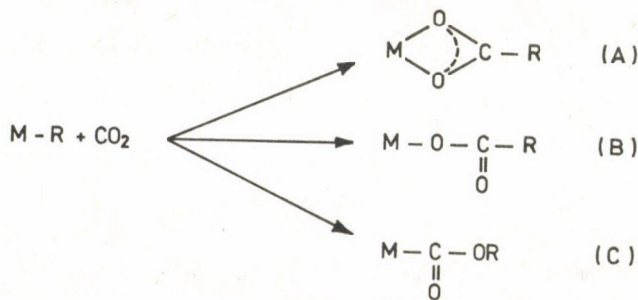
- elsősorban az, hogy reakcióba vitele gyakran nehézségeket okoz, illetve az nagy energiabefektetést igényel.

Az elmúlt másfél évtizedben nagy érdeklődést keltett a szén-dioxid aktiválása átmenetifém-komplex molekuláris katalizátorokkal. A jelen összeállításban csak ezzel a területtel foglalkozom, mivel itt jelenleg rohamos fejlődés tapasztalható. Véleményem szerint a terület nem mellőzhető kutatástervezési szempontból.

Több kiváló összefoglaló is megjelent az elmúlt néhány évben [157-160].

A szén-dioxid átmeneti fémorganikus vegyületekkel kétfajta reakciótipust ad:

- a szén-dioxid csak koordinálódik pl. $(\eta^2\text{-CO}_2)\text{Ni}(\text{PCy}_3)_2$ [161], $[\text{HOs}_3(\text{CO})_{10}(\eta^3\text{-CO}_2)\text{Os}_6(\text{CO})_{17}]^-$ [162], vagy (és ez utóbbi keltette a legnagyobb feltűnést) $[\text{Co}(\text{prsalen})\text{K}(\eta^3\text{-CO}_2)\text{THF}]_n$ [163],
- a szén-dioxid beékelődik a fém, H vagy fém, szén kötésbe:



R = H, alkil

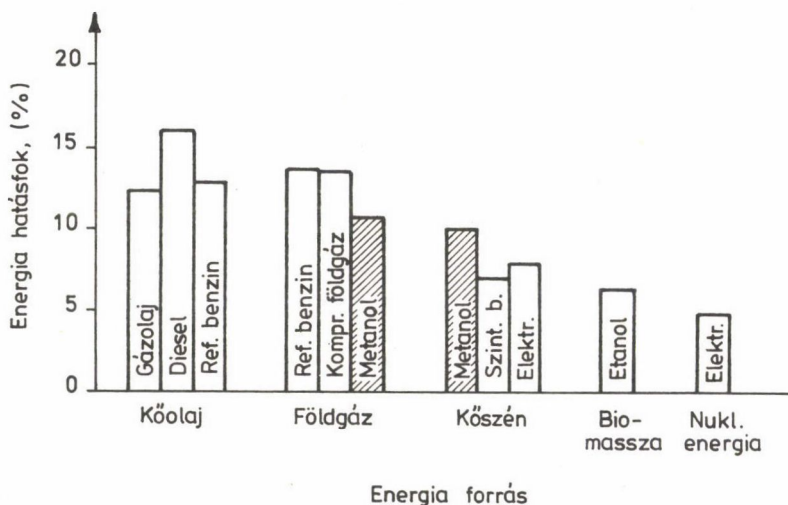
Az (A) típus kialakulására aránylag jól definiált példák ismeretesek Cu [164], Ru [165] vagy W [166] központi atommal, a (B) típusra ugyancsak a viszonylag merev Cu-nél találunk példát [164], míg a (C)-re Co-nál [158, 167, 168] vagy W-nál [166].

A kutató igazi célja persze szerves oxigéntartalmú vegyületek katalitikus előállítása lenne. Néhány biztató eredmény ismeretes a nyílt irodalomból [164, 167-171], szabadalom még kevés van, jelezvén, hogy komoly gyakorlati értékű reakciót még nem sikerült találni.

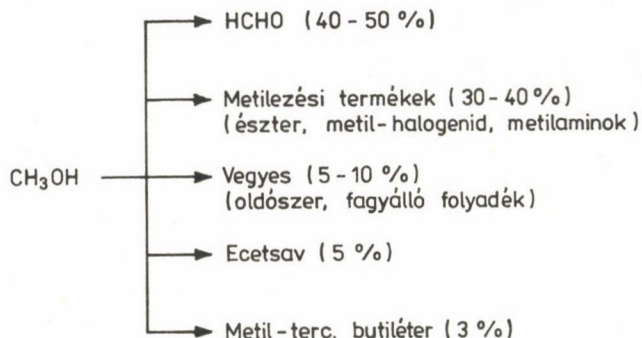
7. METANOL ÉS METIL-FORMIÁT

E két vegyület keletkezését és átalakulásait már több vonatkozásban érintettük. Előállításuk oly egyszerűen megvalósítható, átalakulásaik iparilag annyira vonzó perspektívát mutatnak, hogy érdemes újból összefoglalni kémiájukat. A metanol további előnye az, hogy energiahordozóként is igen előnyös tulajdonságai vannak, energiahasznosítási tényezője közel azonos, akár ásványi szénhidrogén, akár kőszén alapon állítják elő [172] (6. ábra).

A metanol ipari termelése már ma is hatalmas volumenű, évente kb. 12 Mt (1981), 1990-re ez kb. 20 Mt-ra növekszik (évi 5 % növekedést jósolnak).



6. ábra. Különböző energiahordozók energiahasznosítási tényezőinek összehasonlítása

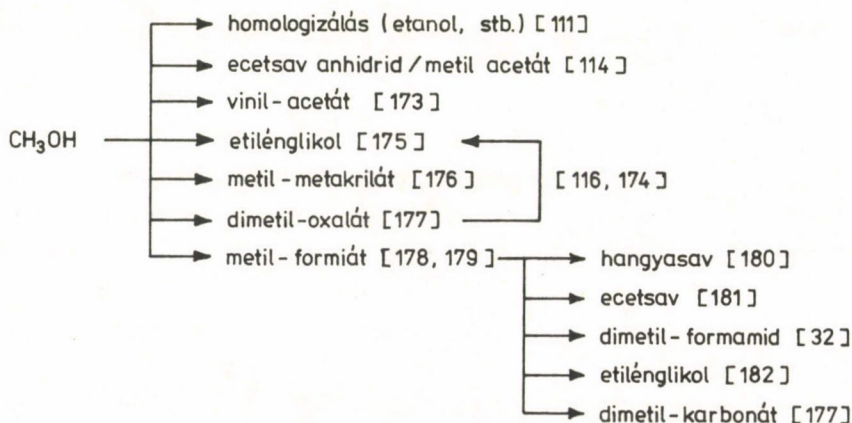


7. ábra. A metanol hagyományos felhasználási módjai

A metanol hagyományos és modernebb átalakítási lehetőségeit a 7. és 8. ábrán foglaltuk össze.

A metanol energiahordozóként való alkalmazásánál is számos újszerű lehetőség merül fel:

- metil-terc. butiléter előállítása, ezáltal az ólommentes nagy kompressziótűrésű benzinek forgalmazásának lehetősége;
- benzin előállítás a Mobil-eljárás szerint [183];
- turbina fűtőanyag;
- tüzelőanyag elemek "fűtőanyaga";
- a metanolszintézis megfordítása: metán és szintézisgáz előállítása.



8. ábra. A metanol átalakításai a modern vegyiparban

Az SRI rendszeresen vizsgálja a metanol világpiaci helyzetét [184] és elemzi a jövőben várható tendenciákat.

A metanolgyárak mai gazdaságosnak mondott kapacitása 2000 t/nap. Kőszénalapon már 30 Kt/nap kapacitású üzemek tervezése is folyamatban van.

8. N É H Á N Y H A Z A I V O N A T K O Z Á S

Az SZKFI a közelmúltban motorhajtóanyag előállítás szempontjából felmérte az esetleges ásványi szénhidrogén/kőszén átállás lehetőségeit [185]. Teljesen más adatbázisból és eltérő gondolatmenet alapján két olyan következtetésre jutottak, ami nagyon hasonló a jelen tanulmány konzekvenciáihoz:

- Magyarországon a közeljövőben nem válik szükségessé kőszénbázisú motorhajtóanyag előállítása;
- a kőszénbázisú motorhajtóanyagok kutatása során olyan fontos műszaki-tudományos eredmények születnek, melyeket a petrolkémiaiával foglalkozó hazai szakemberek sem nélkülözhetnek.

E következmények természetesen nem vagy csak kismértékben érintik a jelen tanulmány vegyipari (különösen finomvegyszer-ipari) vonatkozásait.

A magyar ipar nem sokáig nélkülözheti hidroformilezés (oxo) üzemi megvalósítását Magyarországon. Ennek realizálása ma már valószínűleg csak licencvásárlással képzelhető el. Az ilyen jellegű tárgyalásoknál az illetékeseknek az eddiginél nagyobb mértékben kellene támaszkodni a kb. 2 évtizeddel ezelőtti hazai próbálkozás szellemi örökségére (MTA Petrolkémiai Kutató Csoport + VVE Szerves Kémia Intézet).

A hazai ipar jelenleg két vonatkozásban használ fel szén-monoxidot:

- ammónia szintézis,
- foszgén-kémia.

Az illetékes vállalatok (ÉMV, BVK, Pét) nem bocsátanak kereskedelmi forgalomba szén-monoxidot vagy szintézisgázt. Nagy mennyiségű szén-monoxidot égetnek el a kohászati iparban. Lépéseket kellene tenni annak érdekében, hogy e források valamelyikéből ipari célokra szén-monoxidot lehessen beszerezni, megnyitva ezáltal a szén-monoxid alapú hazai vegyipar fejlesztésének lehetőségét.

KÖSZÖNETNYILVÁNÍTÁS

A szerző kellemes kötelességének tartja, hogy köszönetét fejezze ki K a p o l y i L á s z l ó akadémikusnak a probléma felvetéséért, valamint neki és M a r k ó L á s z l ó akadémikusnak hasznos tanácsaikért.

ÖSSZEFOGLALÁS

A tanulmány célja, hogy elemezze a "kőolajválságnak" nevezett gazdasági/technikai problémacsoport következményeit a vegyipar távlati és a kémiai kutatás középtávú tervezése szempontjából. Az elemzés elsősorban műszaki-tudományos alapokon készült.

1. Műszaki okokból nem várható, hogy a következő 20-30 évben a kémia nagyipari szén-forrása kőolaj helyett a szén lesz. Politikai fejlemények hatására viszont ilyen változás már a közeli jövőben is bekövetkezhet.
2. A természetes műszaki fejlődés és a politikai rizikó által sarkallt "biztonsági" kutatás néhány olyan anyag felé fordította a figyelmet, melyek viszonylag egyszerűen szénalapról is hozzáférhetők, de más előnyökkel is rendelkeznek, s ezért a közeljövő vegyipari fejlődésében is várhatóan nagy szerephez juthatnak. Ilyenek:
 - a) szintézisgáz (CO/H_2 elegyek) (100)
 - b) metanol (70)
 - c) metil-formiát (20)
 - d) acetilén (5)(A zárójeles számok az általam becsült fontossági sorrendet szemléltetik.)
3. A fejlődés kémiai iránya mindinkább az oldható (molekuláris) katalizátorok felé fordul.
4. Hazai vonatkozásban fontosnak tartjuk:
 - metanol-kémiai kutatás intenzifikálását,
 - közép- és kisvolumenű CO , illetve CO/H_2 bázisú ipari kémia támogatását.

SUMMARY

The review analyses the consequences of the so-called oil-crisis on the long-range development of chemical industry and on the medium-long-range planning of chemical research. Mostly technical-scientific arguments are discussed.

1. No technical (or scientific) reason can be identified why coal would substitute mineral oil or gas as carbon source of the industrial organic chemistry in the next 20-30 years. Political reasons however could cause such a switchover in the near future.
2. The natural course of the scientific development and the political risks induced a "safetly" research activity concerning such substances which could be accessed relatively easily also from coal as an alternative basis. These materials however provide also other advantages and therefore it can be predicted that they will gain importance in the near future:

- synthesis gas (100)
 - methanol (70)
 - methyl formiate (20)
 - acetylene (5)
- (Relative priority order estimated by the author.)

3. The chemical trend of the development indicates that soluble (molecular) catalysts receive increasing attention.
4. The author believes that in Hungary special priority should be assigned to
 - methanol research and
 - medium- and small-scale CO- or CO/H₂-based industrial organic chemistry.

IRODALOM ÉS MEGJEGYZÉSEK

1. Asinger, F., Chem. Kunstst. Aktuell., 31, (1) 5 (1977).
2. Falbe, J. (Herausg.): Chemierohstoffe aus Kohle. G. Thieme, Stuttgart, 1977.
3. Naudin, Y., Ind. Pétr. Europe Gaz.-Chim., 46, (498) 19 (1978).
4. Perrodou, A., Rev. Inst. Fr. Petrol., 33, (4) 493 (1978).
5. Különösen nagy hatású a Római Klub tanulmánya: Limits to Growth.
6. 1983-ban új nemzetközi folyóirat indult: C₁ Molecule Chemistry címmel (szerk. Igor Tkatchenko, Paris).
7. Hubbert, M. K., Can. Min. Met. Bull., 66, 37 (1973).
8. Pickhardt, W., Erdöl, Kohle, Erdgas, Petrochem., 31, 398 (1978).
9. Kovács G., Magyar Kém. Lapja, 34, 1; 65 (1979).
10. Schulz, H., Pure Appl. Chem., 51, 2225 (1979).
11. Sőt, minőségi paraméterek is fontos tényezővé válhatnak, mint pl. napjainkban az ólommentes hajtóanyagok problémaköre.
12. Kleinschmidt, R. F., Trautham, J. C., Internat. Petr. Times, 82, (2085) 23 (1978).
13. Europ. Chem. News, 31, (849) 20 (1978).
14. Kovács J., Magyar Kém. Lapja, 35, 129 (1980).
15. Chem. Eng. News, 62, (10) 22 (1984).
16. Hatch, L. F., Matar, S.: From Hydrocarbons to Petrochemicals. Gulf Publ. Co., Huston, 1981.
17. (a) Kiss-Quallich E.: A biogáz. Mezőgazd. Kiadó, Budapest, 1983; (b) Kaltwasser, B. J.: Biogáz előállítás és hasznosítás. Műszaki Könyvkiadó, Budapest, 1983.
18. Termelési adatokat általában nem publikálnak [19], csak a szén-monoxid, ill. szintézisgáz alapú termékek mennyiségéből lehet következtetni (a fajlagosok persze csak hozzávetőlegesen ismeretesek). A világ évi szén-monoxid termelését így 100 Mt nagyságrendűnek becsülhetjük. Összehasonlításként: poliolefin, 1976, 14,5 Mt [20], USA 50 legnagyobb volumenű szerves vegyipari terméke, 1983, 82,6 Mt [15].

19. Ullmanns Enzyklopädie der Technischen Chemie. Bd. 14., 4 Aufl., Verl. Chem., Weinheim, 1977. p. 588.
20. Europ. Plastics News, 4, (11) 7 (1977).
21. Kohn, P. M., Chem. Engn., 86, (3) 49 (1979).
22. Reed, C. L., Kuhre, C. J., Hydrocarbon Process., 57, (11) 147 (1978).
23. Vokel, H. K., Chem. Ind., 31, 821 (1979).
24. Staeger, H., Erdöl Erdgas Zeitschr., 95, 390 (1979).
25. Sheldon, R. A.: Chemicals from Synthesis Gas. Riedel, Dordrecht, 1983. p. 10.
26. Thomas, C. L.: Catalytic Processes and Proven Catalysts. Academic Press, New York, 1970. p. 104.
27. Ford, P. C., Acc. Chem. Res., 14, 31 (1981).
28. Walker, D. G., Chemtech., 308 (1975).
29. Chem. Econ. Eng. Rev. 9, (12) 29 (1977).
30. Chem. Eng., (Dec. 5) 122 (1977).
31. A Veszprémi Vegyipari Egyetem Kémiai Technológia Intézetében Hulladék-szegény Technológiák Csoport alakult 1984. júl. 1-ével.
32. Sheldon, R. A.: Chemicals from Synthesis Gas. Riedel, Dordrecht, 1983. p. 67.
33. Europ. Chem. News, Technol. Suppl. (Dec. 22) 19 (1980).
34. Commerenc, D., Chauvin, Y., Hauges, F., Basset, J. M., Olivier, D., J. Chem. Commun., 154 (1980).
35. Benner, L. S., Perkins, P., Vollhardt, K. P. C., Ann. Chem. Soc. Symp. Series, 152, 165 (1981).
36. Caesar, P. D., Brennan, J. A., Garwood, W. E., Ciric, J., J. Catal., 56, 274 (1979).
37. Haag, W. O., Huang, T. J., USA szab., 4, 157, 338 (1979).
38. Nijs, H. H., Jacobs, P. A., Uijtterhoeven, J. B., J. Chem. Soc. Chem. Commun., 1095 (1979).
39. Jacobs, P. A., Verdonck, J., Nijs, R., Uijtterhoeven, J. B., Adv. Chem. Ser., 178, 15 (1979).
40. Fraenkel, D., Gates, B. C., J. Am. Chem. Soc., 102, 2478 (1980).
41. Huang, T. J., Haag, W. O., Am. Chem. Soc. Symp. Series, 152, 307 (1981).
42. Sumner, C. E., Riley, P. E., Davis, R. E., Pettit, R., J. Am. Chem. Soc., 102, 1752 (1980).
43. Brady, R. C., Pettit, R., J. Am. Chem. Soc., 102, 6181 (1980).
44. Brady, R. C., Pettit, R., J. Am. Chem. Soc., 103, 1287 (1981).
45. Winter, O., Eng, M. T., Hydrocarbon Process., 55, (11) 125 (1976).
46. Tsao, U., Reilly, J. W., Hydrocarbon Process., 57, (2) 133 (1978).
47. Kochar, N. K., Marcell, R. L., Chem. Eng., (Jan. 28) 80 (1980).
48. Lebegyev eljárás, mind a Szovjetunió, mind az USA alkalmazta, különösen

- a II. világháborúban: Toussaint, W. J., Marsh, J. L., Whitby, G. S.: Synthetic Rubber Wiley, New York, 1964. p. 86.
49. Falbe, J. (Ed.): New Syntheses with Carbon Monoxide, Springer, Berlin, 1980. p. 309.
50. Kung, H. H., Catal. Rev., 22, 235 (1980).
51. A [25] hivatkozás p. 127.
52. Rathke, J. W., Feder, H. M., J. Am. Chem. Soc., 100, 3623 (1978).
53. Pruett, R. L., Walker, W. F., USA szab., 3, 833, 634 (1974).
54. Kaplan, L., USA szab., 4, 162, 261 (1979).
55. Bradley, J. S., J. Am. Chem. Soc., 101, 7419 (1979).
56. King, R. B., King, A. D., Tanaka, K., J. Mol. Catal., 10, 75 (1980).
57. Dombek, B. D., J. Am. Chem. Soc., 102, 6855 (1980).
58. Feder, H. M., Rathke, J. W., Ann. N. Y. Acad. Sci., 333, 45 (1980).
59. Hachenberg, H., Wunder, F., Leupold, E. I., Schmidt, H. J., Eur. Szab. Appl., 21, 330 (1981).
60. Chem. Econ. Eng. Rev., 11, (5) 15 (1979).
61. Intille, G. M., Am. Chem. Soc. Div. Petrol. Chem., Preprints Meeting Honolulu, April 1979, p. 318.
62. Gresham, W. F., USA Szab., 2, 636, 046 (1953).
63. Pruett, R. L., Ann. N. Y. Acad. Sci., 295, 239 (1977).
64. Dombek, B. D., J. Am. Chem. Soc., 103, 6508 (1981).
65. Knifton, J. F., J. Am. Chem. Soc., 103, 3959 (1981).
66. Ellgen, P. C., Bhasin, M. M., USA Szab., 4, 014, 913 (1977); 4, 162, 262 (1977).
67. Fahey, D. R., J. Am. Chem. Soc., 103, 136 (1981).
68. Dombek, B. D., Am. Chem. Soc. Symp. Series, 152, 213 (1981).
69. Dombek, B. D., J. Am. Chem. Soc., 101, 6466 (1979).
70. A [49] hivatkozás, p. 243.
71. A [32] hivatkozás, p. 87.
72. Roth, J. F., Craddock, J. H., Hershman, A., Paulik, F. E., Chem. Tech., 1, 600 (1971).
73. Grove, H. D., Hydrocarbon Process., 51, (11) 76 (1972).
74. Halpern, J., Pure Appl. Chem., 51, 2171 (1979).
75. Orchin, M., Acc. Chem. Res., 14, 259 (1981).
76. Pályi, G., Ungváry, F., Galamb, V., Markó, L., Coord. Chem. Revs., 53, 37 (1984).
77. Bradamante, P., Stefani, A., Facchinetti, G., J. Organomet. Chem., 266, 303 (1984).
78. Galamb, V., Pályi, G., Coord. Chem. Revs., 59, 203 (1984).
79. Falbe, J.: Syntheses with Carbon Monoxide. Springer, Berlin, 1970.

80. Reppe, W., Justus Liebig's Ann. Chem., 582, 1 (1953).
81. Wender, I., Pino, P.: Organic Syntheses via Carbon Monoxide. Vol. II., Wiley, New York, 1977. p. 233.
82. Bittler, K., Kutepow, N. v., Neubauer, D., Reis, H., Angew. Chem., 80, 352 (1968).
83. Frankel, E. N., Thomas, F. L., Rohwedder, W. K., Advan. Chem. Ser., 132, 145 (1974).
84. Knifton, J. F., J. Org. Chem., 41, 2885 (1976).
85. Hofmann, P., Kosswig, K., Schaefer, W., Ind. Eng. Chem. Prod. Res. Dev., 19, 330 (1980).
86. Co: Heck, R. F., Breslow, D. S., J. Am. Chem. Soc., 85, 2779 (1963).
87. Ni: Heck, R. F., J. Am. Chem. Soc., 85, 2013 (1963).
88. Pd: Tsuji, J., Acc. Chem. Res., 2, 144 (1969).
89. A [49] hivatkozás, p. 372.
90. (a) Jutzi, P., Schröder, F. W., J. Organomet. Chem., 24, 1 (1970);
(b) Louw, R., J. Chem. Soc. Perkin, Trans. II., 1895 (1976);
(c) Seyferth, D., Weinstein, R. M., Wang, W. L., J. Org. Chem., 48, 1144, 3367 (1983).
91. Alper, H., Adv. Organomet. Chem., 19, 183 (1981).
92. Perron, R., NSZK Szab., 2, 600, 541 (1976).
93. Alper, H., des Abbayes, H., J. Organomet. Chem., 134, C11 (1977).
94. Francalanci, F., Foá, M., J. Organomet. Chem., 232, 59 (1982).
95. Francalanci, F., Gardano, A., Abis, L., Fiorini, T., Foá, M., J. Organomet. Chem., 243, 87 (1983).
96. Paulik, F. E., Roth, J. F., J. Chem. Soc. Chem. Commun., 1578 (1968).
97. Paulik, F. E., Hershman, A., Knox, W. R., Roth, J. F., USA Szab., 3, 769, 329 (1973).
98. Forster, D., J. Am. Chem. Soc., 97, 951 (1975); 98, 846 (1976).
99. Forster, D., Adv. Organomet. Chem., 17, 255 (1979).
100. Walker, W. E., Eur. Szab. Appl., 37, 586 (1981).
101. Keim, K.-H., Korff, J., NSZK Szab., 3, 031, 558 (1982).
102. MeOH konverzió 13 %, EtOH szelektivitás 90 %: Slaugh, L. H., NSZK Szab., 2, 625, 627 (1976).
103. MeOH konverzió 59 %, EtOH szelektivitás 60 %: Pretzer, W. E., Kobilynski, T. P., Bozik, J. E., Eur. Szab. Appl., 13, 464 (1980).
104. Berty, J., Markó, L., Kalló, D., Chem. Techn. (Berlin), 8, 260 (1956).
105. Sherwin, M. B., Wayne, P., Brownstein, A. M., NSZK Szab., 2, 848, 665 (1979).
106. Chem. Eng. News, 62, (24) 32 (1984).
107. Ez a körülmény az egyik összetevője annak a tendenciának, hogy az utóbbi években a katalitikus oxidációs folyamatok iránt megnövekedett az érdeklődés. Természetesen a biológiai oxidációs folyamatok megértésének

sürgető igénye is döntő faktor. Érdekes, külön elemzést igénylő feladat lenne a CO alapú oxidációs molekuláris katalízis lehetőségeinek, elemi folyamatainak és gazdaságossági vonatkozásainak összehasonlítása.

108. Bussemeier, B., Frohning, C. D., Cornils, B., Hydrocarbon Process., 55, (11) 105 (1976).
109. Knifton, J. F., Chem. Tech., 609 (1981); J. Mol. Catal, 11, 91 (1981); J. Chem. Soc. Chem. Commun., 41 (1981).
110. Mitsubishi Gas Co., Japán Szab., 22, 745 (1981).
111. Bahrmann, H., Cornils, B., Chemiker Ztg., 104, 39 (1980).
112. Smith, D. W., USA Szab., 4, 267, 384 (1981).
113. Mitsubishi Gas Co., Japán Kokai Szab., 30, 253 (1973); 16, 773 (1975); Aginomoto Co., Japán Kokai Szab., 3, 513 (1974).
114. Kuckertz, H., NSZK Szab., 2, 450, 965 (1976); Rizkalla, N., NSZK Szab., 2, 610, 036 (1976); Tomiya, I., Kijima, Y., Brit Szab., 2, 007, 666 (1979).
115. CO/H₂ alapú kémiánál ez a "fordított" út lenne elképzelhető.
116. Fenton, D. M., Steinwand, P. J., USA Szab., 3, 393, 136 (1968); Nishimura, K., Uchiumi, S., Fujii, K., Nishihira, K., Itatani, H., Preprints Am. Chem. Soc. Div. Petrol. Chem., 24, (1) 355 (1979).
117. Suzuki, S., USA Szab., 4, 087, 470 (1976).
118. Gelbein, A. P., Preprints Am. Chem. Soc. Div. Petrol. Chem., 26, (3) 749 (1981).
119. Közismert, egy ideig a BVK is alkalmazta.
120. Roelen, O.: Naturforschung und Medizin in Deutschland. Vol. 36/I. Dietrichsche Verl., Wiesbaden, 1948. p. 157.
121. Olivé, S. Olivé, G., NSZK Szab., 2, 629; 189 (1977).
122. Walker, W. E., Brown, E. S., Pruett, R. L., USA Szab., 3, 878, 214 (1975); 3, 878, 292 (1975).
123. Elvileg lehetséges a metanol-karbonilezés ma elfogadott mechanizmusa alapján [11].
124. Bartholome, E., Chem.-Ing.-Techn., 49, (6) 459 (1977).
125. Duncan, D. A., Kirk-Othmer Encycl. Chem. Technol., 3rd Ed., 1, 211 (1978).
126. Chem. Engr. News, 57, (24) 32 (1979).
127. Blavier, M., Lefebvre, G., Rev. Inst. Fr. Pétrol, 31, (1) 149 (1976).
128. Sarkar, M. K., Gosh, S. S., Indian Chem. Engr., 18, 30 (1976).
129. Bonmati, R., Guttierrez, M., Tollet, H., Francia Szab. Demande, 2, 294, 225 (1976).
130. Romanjuk, I. M., Andrusko, A. N., Him.-prom.-szt. (Moszkva), (10), 733 (1976).
131. Yanagizawa, E., Japán Szab., 01, 242 (1978).
132. Popowski, J., NSZK Szab., 2, 748 893 (1979).
133. Manuccia, T. J., USA Szab. Appl., 721, 907 (1977).

134. Nemes, I., Vidróczy, T., Botár, L., Gál, D., Arch. Termodyn. Spalania, 8, 43 (1977).
135. Moegel, G., Oribold, H., Schlieff, H., NDK Szab., 127, 002 (1977).
136. Kulczyczka, J., Him. Tverd. Topl. (Moszkva), (3) 102 (1978).
137. Belorusz SZSZK Tud. Akad., Francia Szab., Demande, 2, 304, 243 (1976).
138. Hebecker, D., Schmidt, H., NDK Szab., 123, 084 (1976).
139. Szimanski, A., Him. Tverd. Topl. (Moszkva), (1) 84 (1979).
140. Bladon, P., Khand, I. U., Pauson, P. L., J. Chem. Res., 1, (M) 0153; (S) 8 (1977).
141. Khand, I. U., Pauson, P. L., J. Chem. Soc. Perkin I., 30 (1975); J. Chem. Res., 1, (M) 0168; (S) 9 (1977).
142. Lockwood, R. F., Nicholas, K. M., Tetrahedron Lett., 4163 (1977); Padmanabhan, S., Nicholas, K. M., J. Organomet. Chem., 268, C23 (1984).
143. Vollhardt, K. P. C., Accounts Chem. Res., 10, 1 (1977).
144. Saha, M., Nicholas, K. M., J. Org. Chem., 49, 417 (1984).
145. Chem. Engn. News, 53, (16) 37, 40 (1975).
146. Niering, F., Petr. Econ., 45, (11) 482 (1978).
147. Chem. Engn. News, 57, (24) 32; (34) 11 (1979).
148. Othmer, D. F., Verfahrenstechnik (Mainz), 11, 377 (1977).
149. Fahey, D. R., USA Szab., 3, 818, 063 (1974); 3, 819, 739 (1974).
150. Sohns, D., Chem. Anl. Verf., (4) 36 (1979).
151. Chem. Engn. News, 57, (9) 9 (1979); 58, (5) 11 (1980).
152. Váradi, G., Horváth, I. T., Palágyi, J., Bak, T., Pályi, G., J. Mol. Cat., 9, 457 (1980); Magy. Szab., 180, 501 (1982); NSZK Szab., 3, 041, 955 (1980); Svájci Szab., bej. 8208 (1980).
153. Pályi, G., Váradi, G., Horváth, I. T., J. Mol. Cat., 13, 61 (1981).
154. Horváth, I. T., Pályi, G., Markó, L., Andreetti, G. D., J. Chem. Soc. Chem. Commun., 1054 (1979); Inorg. Chem., 22, 1049 (1983).
155. Horváth, I. T., Pelczer, I., Szabó, G., Pályi, G., J. Mol. Cat., 20, 163 (1983).
156. USA 18-ik helyen álló vegyipari terméke: 1982: 3,7 Mt; 1983: 3,6 Mt [106].
157. Eisenberg, R., Hendricksen, D. E., Adv. Catal., 28, 79 (1979).
158. Volpin, M. E., Kolomnikov, I. S., Pure Appl. Chem., 30, 607 (1972); 33, 567 (1973).
159. Behr, A., Catalysis in C₁ Chemistry (W. Keim Ed.). Riedel, Dordrecht, 1983, p. 169.
160. Darensbourg, D. J., Kudaroski, R. A., Adv. Organomet. Chem., 22, 129 (1983).
161. Aresta, M., Nobile, C. F., J. Chem. Soc. Dalton Trans., 708 (1977).
162. Eady, C. R., Guy, J. J., Johnson, B. F. G., Lewis, J., Malatesta, M. C., Sheldrick, G. M., J. Chem. Soc. Chem. Commun., 602 (1976).

163. Facchinetti, G., Floriani, C., Zanazzi, P. F., J. Am. Chem. Soc., 100, 7405 (1978); Gambarotta, S., Arena, F., Floriani, C., Zanazzi, P. F., J. Am. Chem. Soc., 104, 5082 (1982).
164. Beguin, B., Denise, B., Sneed, R. P. A., J. Organomet. Chem., 208, C18 (1981).
165. Roper, W. R., Wright, L. J., J. Organomet. Chem., 234, C5 (1982).
166. Cotton, F. A., Darensbourg, D. J., Kolthammer, B. W. S., Kudarowski, R., Inorg. Chem., 21, 1656 (1982).
167. Volpin, M. E., Kolomnikov, I. S., Organomet. React., 5, 313 (1975).
168. Kolomnikov, I. S., Stepovska, G., Tyrlik, S., Volpin, M. E., Zsur. Obscs. Him., 42, 1652 (1972).
169. Denise, B., Sneed, R. P. A., J. Organomet. Chem., 221, 111 (1981).
170. Evans, G. O., Newell, C. J., Inorg. Chim. Acta, 31, L387 (1978).
171. Inoue, Y., Hibe, T., Satake, M., Hashimoto, H., J. Chem. Soc. Chem. Commun., 982 (1979).
172. Anderson, E., Chem. Engn. News, 62, (24) 14 (1984).
173. Wan, C. G., NSZK Szab., 2, 856, 791 (1979).
174. Rivetti, F., Romano, U., J. Organomet. Chem., 154, 323 (1978).
175. Yukava, T., Wakamatsu, H., Brit Szab., 1, 408, 857 (1975); Spencer, A., Eur. Szab. Appl. 2, 908 (1978); Goetz, R. W., USA Szab., 4, 200, 765 (1980).
176. NSZK Szab., 3, 004, 467 (1981).
177. Romano, U., Tesei, R., Mauri, M. M., Rebora, P., Ind. Eng. Chem. Prod. Res. Dev., 19, 396 (1980).
178. Yoneoka, M., NSZK Szab., 2, 716, 842 (1977).
179. Hydrocarbon Process., 56, (11) 166 (1977).
180. Nyilvánvalóan közönséges hidrolízissel. L. pl. Peltzman, A., Oil Gas J., (Nov. 16) 103 (1981).
181. Mitsubishi Gas Co., Japán Szab., 72, 040 (1981).
182. Hoechst G. m. b. H., NSZK Szab., 1, 691, 143 (1976).
183. Meisel, S. L., McCullough, J. P., Lechtaler, C. H., Weisz, P. B., Chem. Tech., 86 (1976); Chang, C. D., Kuo, J. W., Lang, W. H., Jacob, S. M., Wise, J. J., Silvestri, A. J., Ind. Eng. Chem. Proc. Des. Dev., 17, 255 (1978); Chen, N. Y., Regan, W. J., J. Catal., 59, 123 (1979); Chang, C. D., Lang, W. H., Smith, R. L., J. Catal. 56, 169 (1979).
184. World Methanol Study. SRI International, 333 Ravenswood Avenue, Menlo Park, California 94025, USA.
185. Mándy T.: Motorhajtóanyag előállítás szénbázison (OKGT számára készült elemzés), SZKFI, 1980. Témazám: 015-63.

HIDRODENITROGÉNEZÉS

K O R Á N Y I T A M Á S É S P A Á L Z O L T Á N

(MTA Izotóp Intézete, Budapest, Postafiók 77, 1525)

Érkezett: 1985. január 18-án

1. B E V E Z E T É S

A kőolajforrások korlátozott volta és kiaknázásának nehezedő lehetőségei miatt egyre jobban nő az érdeklődés a szintetikus nyersolajok: a cseppfolyósított szenek, a palaolajok stb. iránt. A szintetikus nyersolajokban a kőolajban levőnél több, nem szénhidrogén típusú vegyület van, amelyeket feldolgozásuk során több okból is el kell távolítani. Kén, nitrogén, oxigén és fém (főleg vanádium és nikkel) tartalmú anyagokról van szó (lásd 1. táblázat). Ugyanakkor a természetes kőolaj feldolgozásában egyre nagyobb szerepet játszik a nehezebb frakciók destruktív feldolgozása, amelynek során e frakciók heteroatomtartalma bekerülhet a könnyű párlatokba. E két tényező

1. táblázat

Néhány szintetikus nyersolaj és kőolajpárlat elemi összetétele [1]

Elem (s%)	Szintetikus nyersolajfajta			Kőolajfrakció		
	SRC-I	H-Coal	Synthoil	Colorado palaolaj	El Palito fűtőolaj	Nyugat- texasi maradék
C	87,93	89,00	87,62	83,92	86,40	83,88
H	5,72	7,94	7,97	11,36	11,20	9,97
S	0,57	0,42	0,43	0,70	1,96	4,19
N	1,71	0,77	0,97	2,14	0,41	0,40
O	3,50	2,12	2,08	0,67	0,30	0,48

indokolja, hogy egyre fontosabbak lesznek a heteroatomok eltávolítását célul tűző reakciók.

A heteroatomok teljes vagy részleges eltávolítására az iparban leginkább használt módszer a desztillátum frakciók hidrogénnel való kezelése katalizátor jelenlétében. A hidrogénező kénmentesítést hidrodesszulfurálásnak (HDS), a nitrogéntelenítést hidrodennitrogénezésnek (HDN), az oxigénmentesítést hidrodexogénezésnek (HDO), a fémszennyezések eltávolítását hidrodemetallációnak (HDM) nevezik.

A nyersolajokból a nitrogéntartalmú vegyületek eltávolítására a HDN-en kívül adszorpciós és extrakciós módszerek is alkalmasak [2]. A bázisok savas extrakciója jelenleg csak elvi lehetőség. Stander [2] azt javasolja, hogy a nitrogéntartalmú vegyületeket adszorpcióval távolítsuk el a nyersolajokból, majd deszorbeáljuk és hidrodennitrogénezzük őket egy viszonylag kis reaktorban. Ennek az eljárásnak a kisebb energiafelhasználás lenne az előnye.

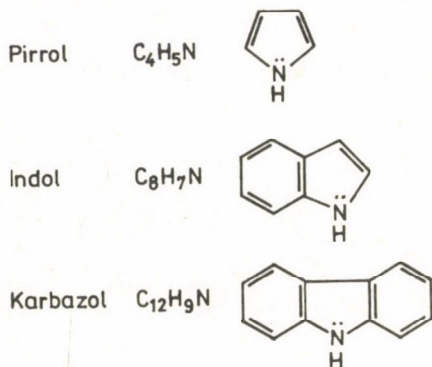
Ipari szempontból a HDS megoldottnak tekinthető olyan értelemben, hogy rutin eljárásokkal 100 %-os konverzió és ezt megközelítő szelektivitás érhető el. A HDN-nél viszont nem ez a helyzet, pedig a nitrogén eltávolítása több szempontból is fontos. A nitrogéntartalmú olajok elégetésekor erősen környezetszennyező nitrogénoxidok keletkeznek. A kőolajfeldolgozás során használt katalizátorok savas jellegűek, ezért a bázisos nitrogéntartalmú vegyületek katalizátormérgek. A nagy N-tartalom rontja a termékek minőségét, stabilitását. Például tárolás során csapadék válik ki, elszíneződés lép fel. A magas forráspontú frakciókban nagy molekulású kondenzált gyűrűs N-tartalmú heterociklusos vegyületek vannak, amelyek karcinogének lehetnek.

A kőolaj- és szintetikus nyersolaj-frakciókban előforduló legtöbb nitrogéntartalmú vegyület heterociklusos, de kis koncentrációban levő aminok és nitrilek is előfordulhatnak [1]. A nem heterociklusos vegyületek a katalitikus HDN reakciókörülményei között gyorsabban és nagyobb konverzióval reagálnak a heterociklusosaknál, ezért a legtöbb munka az utóbbiak HDN-ével foglalkozik. A heterociklusos vegyületeket bázisos és nem bázisos csoportba sorolják (lásd 2. táblázat). Bázisosak akkor, ha a gyűrűben levő N-atomnak van olyan magányos elektronpárja, amely nem vesz részt az aromás π elektronszextettben (2. táblázat). A tapasztalat szerint a magasabb forráspontú nyersolaj frakciók nitrogéntartalma nagyobb. A könnyebb frakciókban az egy- és kétgyűrűs származékok, a nehezebbekben pedig a többgyűrűs, esetleg több

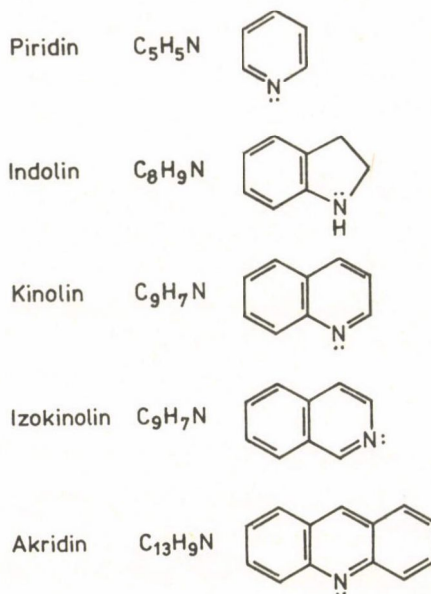
2. táblázat

A kőolajokban és szintetikus nyersolajokban előforduló fontosabb heterociklusos nitrogéntartalmú alapvegyületek [1]

Nembázisos :



Bázisos :



és kondenzált gyűrűs származékaik.

heteroatomot is tartalmazó származékok vannak túlsúlyban. A szintetikus nyersolajok nitrogéntartalma nagyobb, aromásabbak és kevesebb hidrogén van bennük, ezért csak erőlyesebb körülmények között denitrogénezhetők.

2. KATALIZÁTOROK

A HDS-sel előbb kezdtek el foglalkozni, mint a HDN-nel. Talán ez az oka annak, hogy az iparban a HDS-re használt katalizátorokat alkalmazzák HDN-re is. Amíg viszont ezek a katalizátorok optimálisak és szelektívek a HDS-re, addig a HDN-re nem azok. Nagy HDN konverzió eléréséhez erőteljesebb reakciókörülményekre (300–400 °C hőmérséklet, 30–200 bar nyomás) van szükség, és túlságosan nagy a hidrogénfogyasztás. Utóbbi azt jelenti, hogy a HDS-sel szemben – bár ez még vitatott – teljesen telíteni kell a heterociklusos

aromás vegyületet a nitrogén eltávolítása előtt. A hidrogénfogyasztás a szénceppfolyósításban és a hidrokrakkolásban a költségek jelentős részét képezi, ezért mérséklése a HDN-ben különösen kívánatos. A meglevő katalitikus technológiát tehát tovább kell fejleszteni. Olyan új és tökéletesebb katalizátorokra lenne szükség, amelyek enyhébb körülmények és kisebb hidrogénfogyasztás mellett szelektíven megy végbe a hidrogenitrogénezés.

A katalizátorok előállítási módszereivel, a katalizátorszerkezet különböző modelleképzeléseivel itt nem kívánunk foglalkozni, ezt HDS-sel foglalkozó cikkünk tárgyalja [3].

2.1. Minőség, összetétel

A HDN-re használt ipari katalizátorok előkezelés előtt CoO és/vagy NiO tartalmú MoO_3 vagy WO_3 katalizátorok Al_2O_3 vagy kevés SiO_2 -vel stabilizált Al_2O_3 hordozón. Az előállítás módja és az előkezelés nagyon sokféle lehet, utóbbi általában kalcinálásból, H_2 -ben való hevítésből és legtöbbször előszulfidálásból is áll, melyek hatására a katalizátor eredeti összetétele megváltozik.

A leggyakrabban használt fémkombinációk: Co-Mo , Ni-Mo , Co-Ni-Mo és Ni-W . Hidrogenitrogénezésre leginkább a Ni-W vagy Ni-Mo kombinációt használják, mert a nikkel jobban hidrogénezi a nitrogéntartalmú vegyületeket, mint a kobalt. Az aktív fém koncentrációjának növelésével a katalitikus aktivitásnak maximuma van. A maximális aktivitást $0,3 : 1,0 \text{ Co} : \text{Mo}$, ill. $0,6 : 1,0 \text{ Ni} : \text{Mo}$ atomaránynál kapták, az aktív anyag tartalom pedig általában 2-4 s% CoO és 8-17 s% MoO_3 Al_2O_3 hordozón [1].

A katalizátorok előkezelése igen sokféle lehet, ennek hatását a szerkezet változására a 2.2. pontban tárgyaljuk. Az előkezelés hatása a reakciómechanizmusra, ill. a termékösszetételre nagyon változatos, ilyen szempontból ezt még nem vizsgálták. Kiemelendő az előkezelési módszerek közül az előszulfidálás hatása. Ez egyrészt szerkezeti változásokat okoz (lásd 2.2. pont), másrészt módosítja a reakciómechanizmust és a kinetikát (lásd 3. pont).

Próbálkozások történtek a HDN-re használt katalizátorok módosítására, ill. teljesen új katalizátorok alkalmazására. Számos új szabadalmaztatott katalizátort sorol fel Stander [2] irodalmi áttekintése. Módosított katalizátorok előállíthatók pl. ha a HDS katalizátorokat HCl -lel aktiválják. Madkour és mtsai [4] hidrogénnel előkezelt $\text{CoMo/Al}_2\text{O}_3$ katalizá-

tort használtak kinolin HDN-re és az autoklávban levő reakcióelegyhez HCl forrásként diklóretánt vagy kinolin-hidrokloridot adtak. Nagy HCl többletnél ($\text{Cl} : \text{N} = 10$) a kinolin konverziója közel kétszeresére nőtt (de kis $\text{Cl} : \text{N}$ aránynál csökkent) és a kinolin benzolgyűrűjének felnyílása, krakkolódása és vázizomerizációja nagyobb volt, mint a HCl-mentes katalizátoron. McCandless és Berg [5] $\text{NiCl}_2/\text{SiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$ katalizátoron CH_2Cl_2 (HCl forrás) jelenlétében vizsgált indol és kinolin HDN-t. A rendszer azonos körülmények között HDN-re aktívabb, HDS-re passzívabb volt az ipari Ni-WS_2 és CoMo katalizátoroknál. Meglepetésre a kinolinból a nitrogén eltávolításának sebessége nagyobb volt, mint indolból, az ipari katalizátorokon ennek éppen a fordítottja igaz. Olyan Ni-W/zeolit katalizátort is kifejlesztettek már, amely a HDN-t katalizálja, de a HDS-t nem [6].

2.2. A katalizátorok vizsgálatára használt módszerek

A katalizátorok szerkezetének vizsgálati módszerei többek között a röntgendiffrakció (XRD), a diffúz reflexiós spektroszkópia (DRS), a röntgensugár fotoelektron spektroszkópia (XPS), a lézer Raman spektroszkópia (LRS), az infravörös spektroszkópia (IR), az elektronspin rezonancia spektroszkópia (ESR), a Mössbauer emissziós spektroszkópia (MES), a mintán át bocsátott röntgensugarak abszorpciós finomszerkezetének vizsgálata (extended X-ray absorption fine structure - EXAFS) és a mágneses szuszeptibilitás mérése. Ezek közül bővebben az XPS-sel és az IR-rel fogunk foglalkozni.

A katalizátor felületén adszorbeálódott anyagok vizsgálatára a fentiekén kívül NMR spektroszkópiát is alkalmaznak.

Az XRD módszerrel azt lehet kideríteni, hogy kristályos vagy amorf-e a katalizátor. Gajardo és mtsai [7] pl. különböző összetételű szulfidált Co, Mo és CoMo/ Al_2O_3 , ill. SiO_2 katalizátorokat vizsgáltak XRD-vel és csak a Co/ Al_2O_3 katalizátoron találtak XRD vonalat, melyet referenciaanyagokkal történt összevetés alapján a Co_9S_8 szerkezethez rendelték.

A DRS módszerrel azonosítani lehet a kobalt lokális konfigurációját a CoMo/ Al_2O_3 katalizátorokban [8]. Pl. szulfidált Co/ Al_2O_3 mintákban CoAl_2O_4 környezetű kobaltnak megfelelő abszorpciós sávot nem találtak [7]. Ratnasamy és Knözinger [9] szulfidálatlan CoMo/ Al_2O_3 katalizátor felületén DRS-sel oxigénhiányos C_{3V} szimmetriájú kobalt-oxidot mutatott ki, amely adszorbeálja a CO, H_2O , tiofén és piridin molekulákat.

ESR-rel párosítatlan spinű elektronokat tartalmazó atomokat lehet kimutatni. G a j a r d o és mtsai [7] pl. szulfidált $\text{CoMo/Al}_2\text{O}_3$ katalizátorokban nem találtak +3 oxidációs számú molibdént és 0 oxidációs számú kobaltot, amik adnának ESR jelet.

A MES és az EXAFS nagy előnye, hogy működés közben, in situ is vizsgálható a katalizátor. Előbbivel a kobalt promotor atomok kémiai és szerkezeti környezetéről nyerhető információ. Ekkor radioaktív ^{57}Co tartalmú katalizátort használnak sugárforrásként, az emittált γ -sugarakat ^{57}Fe tartalmú mátrixban abszorbeálják. Az EXAFS technikával a mintában elnyelődött röntgensugarak nagyenergiájú oldalán mérik az atomokból és a velük szomszédos atomokból kilépő fotoelektronok interferenciája következtében megjelenő oszcillációkat. E két módszerrel fedezték fel a "Co-Mo-S fázist", amely egy újabb ígéretes katalizátor-szerkezet modellben a legaktívabb hidrodesszulfuráló komponens [10].

Mágneses szuszceptibilitás méréseket használtak M o r a l e s és mtsai [11] más módszerek (XPS, DRS, LRS) kiegészítésére $\text{CoMo/Al}_2\text{O}_3$ katalizátorok jellemzésére. A katalizátor oxidformájában oktaéderes környezetű kobaltra jellemző mágneses momentumokat találtak, majd a katalizátort borkósav 2 %-os vizes oldatával extrahálva és kalcinálva a Co egy része tetraéderes környezetbe került.

NMR-rel a katalizátor felületére adszorbeálódott molekulákat lehet vizsgálni. K i v i a t és P e t r a k i s [12] szulfidálatlan $\text{Mo/Al}_2\text{O}_3$ és $\text{CoMo/Al}_2\text{O}_3$ katalizátorokon piridin adszorpciót tanulmányozott. A proton NMR vizsgálatok szerint mindkét fajta katalizátoron mozgékony volt a fizisorbeált piridin, a kemisorbeált ellenben nem; utóbbi igen széles NMR vonalat adott.

2.2.1. Katalizátorok vizsgálata XPS-sel

A HDS és egyben a HDN katalizátorok egyik leggyakrabban használt szerkezetvizsgáló módszere az XPS. Az XPS módszer nagy előnye, hogy elméletileg kvantitatív. Ha a készüléket minden elemre - pontosabban az illető elem minden lehetséges kémiai környezetére - kalibráljuk, akkor a relatív intenzitásokból (a csúcs alatti területből) megbecsülhető a "felületen" a relatív atomarány. A "felület" szó azért van idézőjelben, mert a fotoelektronok közepes szökési mélysége rendszám- és kinetikus energia-függő, ezért az XPS nem teljesen felületérzékeny módszer. Az információ átlagosan egy 2,5-3 nm vastag rétegből jön, ami 10-20 atomréteg mélységnek felel meg.

A csúcsok azonosításához az XPS módszer azt használja fel, hogy a tömbi elektronok ionizációs energiája a kémiai környezettel változik. A különböző környezetű atom egy adott energiaszintjén levő elektronjának a kötési energiája különbözik egymástól. Megfelelő modellvegyületekkel való kalibrálás után a kötési energiából eldönthető, hogy a katalizátorban levő atom melyik modellvegyületnek megfelelő kémiai környezetben van. A szintek hozzárendelésében viszont nemcsak a kötési energiát lehet fölhasználni, hanem az esetleges spin-pálya csatolási effektust, a szatellita csúcsokat stb. is.

A HDS katalizátorok szerkezetvizsgálatának igen nagy irodalma van. Itt csak néhány munkát emelünk ki, amelyek az előkezelés hatását vizsgálják a katalitikus aktivitásra és a kémiai szerkezet megváltozására, valamint a Co és/vagy Ni promotorok szerepét tárgyalják.

A kalcinálás hőmérsékletének emelésével az előszulfidálatlan Mo és CoMo katalizátorok tiofén HDS aktivitása csökken, borkósavas oldattal extrahálás után viszont javul [11]. Magasabb hőmérsékleten kalcinálva a $\text{CoO}/\text{Al}_2\text{O}_3$ katalizátort, a redukálható kobalt mennyisége drasztikusan csökken [13]. Az oxidformájú $\text{NiMo}/\text{Al}_2\text{O}_3$ katalizátorok szerkezete nem függ a kalcinálási hőmérséklettől [14].

A kalcinált és a kalcinált majd előredukált $\text{CoO}-\text{MoO}_3/\text{Al}_2\text{O}_3$ katalizátorok közül az utóbbi kisebb mértékben szulfidálódott, de egyik sem teljesen [15]. Ezt úgy állapították meg, hogy az $\text{S}_{2p}/\text{Mo}_{3p_{3/2}}$ XPS intenzitásarányt összehasonlították a MoS_2 -ével és kisebbnek találták. Patterson és mtsai [15] szerint az előredukálás során a +6 oxidációs számú molibdén egy része +5-ös, ill. +4-es oxidációs számúra redukálódik, előbbi az összes molibdén közel 30 %-a. $\text{CoO}/\text{Al}_2\text{O}_3$ katalizátorokban növekvő Co tartalommal CO^{3+} ion is megjelenik, és az előredukálás alatt csak ez alakul át fém kobalttá Declerck - Grimee és mtsai [13] szerint.

Szulfidálásra a molibdén nagy része (90 %) +4 oxidációs számúvá alakul [7, 11, 13, 15-17] függetlenül a kobalttartalomtól. Az Mo^{+4} főleg MoS_2 formában van, de nem biztos, hogy teljesen szulfidált [7, 15, 17]. A szulfidált katalizátorokban a Mo^{+4} mellett Mo^{+6} és Mo^{+5} is van XPS [7] és ESR [17] mérések szerint. A $\text{Co}/\text{Al}_2\text{O}_3$ katalizátorokban szulfidálásra Co_9S_8 keletkezik az XPS spektrumok alapján [7, 13]. A kobalt egy része szulfidálatlan marad, a Co_9S_8 pedig Al_2O_3 hordozós katalizátoron kénhiányos, SiO_2 hordozóson viszont nem [7]. A szulfidált $\text{Co}/\text{Al}_2\text{O}_3$ katalizátorok spektrumaiban Gajardo [7] nem talált fém kobalthoz rendelhető XPS és ESR sávot, Declerck - Grimee [13] viszont igen. A CoMo katalizátorban a kobalt

viselkedéséről szulfidálás hatására a szerzők véleménye eltér egymástól. Patterson [15] szerint csak a $\text{H}_2\text{S}/\text{H}_2$ eleggyel volt szulfidálható, tiofén/ H_2 eleggyel viszont nem. Ezzel szemben Brinen [17] szerint $\text{H}_2\text{S}/\text{H}_2$ eleggyel szulfidálva a felületi kobalt redukálódik, de nem szulfidálódik, ellentétben az általánosan elfogadott nézettel [9, 13, 15, 16]. Ezt úgy bizonyították, hogy a tömbi CoMoO_4 szulfidálásakor keletkezett - XRD-vel azonosított - Co_9S_8 XPS spektrumában az $\text{S}_{25}/\text{Mo}_{3d}$ intenzitásarány 0,35-ről 0,65-re nőtt, a szulfidált CoMo katalizátorokban pedig ez az érték a kobalttartalomtól függetlenül 0,35 maradt. A Co/Mo atomarány a CoMoO_4 -ben és a vizsgált katalizátorban megegyezett. A CoO fém kobalttá redukálódását a Co_{2p} sáv spin-pálya csatolásának csökkenésével magyarázták. Declerck-Grimee [16] és Gajardo [7] szerint szulfidálás hatására a CoMo katalizátorokban levő kobalt egy része oxigén környezetben van (pszeudo-aluminát forma), a másik része Co_9S_8 , ami nem kénhiányos [6].

A HDS aktivitásra összefüggést találtak az MoS_2 és a Co_9S_8 tartalommal [7]. A katalitikus aktivitás annál jobb, minél gyengébb a Co-Al kölcsönhatás [16]. Topsøe [10] szerint viszont a HDS aktivitás a "Co-Mo-S fázisban" levő kobalt mennyiségével arányos.

Az XPS és az LRS vizsgálatok eredményeiből következtetés vonható le az aktív fémek közötti kölcsönhatásra és a kémiai környezetre is. Dufresne és mtsai [14] szerint a monoréteges fedettségű $\text{CoO}/\text{Al}_2\text{O}_3$ katalizátoron a Co^{2+} ion tetraéderes, a $\text{NiO}/\text{Al}_2\text{O}_3$ katalizátoron pedig a Ni^{2+} ion tetraéderes és oktaéderes környezetben van. A NiMo katalizátorokon kis Ni^{2+} tartalomnál gyenge a Ni-Mo kölcsönhatás, nagy Ni^{2+} tartalomnál erős. A CoMo katalizátorokon már kis Co^{2+} koncentrációnál is erős a Co-Mo kölcsönhatás.

2.2.2. Katalizátorszerkezet, adszorpció és felületi savasság vizsgálata infravörös spektroszkópiával (IR)

Az infravörös spektroszkópia a HDS, ill. HDN katalizátorok szerkezeti jellemzésére, az adszorpciós rendszer és a felületi savasság vizsgálatára használható.

Lipsch és Schuit [18] túlnyomórészt oktaéderes környezetű molibdénatomot talált egy oxidformájú ipari katalizátorban. Giordano és mtsai [19] kizárólag tetraéderes környezetű molibdént találtak koprecipitációs technikával készült $\text{Mo}/\text{Al}_2\text{O}_3$ katalizátorokban, impregnálással készítettékben viszont oktaéderes környezetűt is kimutattak.

Topsøe és Topsøe [20] szulfidált CoMo/Al₂O₃ katalizátoron meg tudta különböztetni a kobaltot és a molibdénen adszorbeált NO infravörös sávjait. A kobaltatomok nem változtatják meg a molibdén fázis diszperzióját, de blokkolják az Mo adszorpciós helyeit. A HDS aktivitás arányos a felületi kobalt mennyiségével [10].

Nicholson [21] MoS₂-n adszorbeált tiofén IR spektrumából 1,2 és 4 pontos adszorpcióra következtetett, Lipsch és Schuit [18] viszont 1 pontos adszorpcióval is magyarázni tudta Nicholson eredményeit.

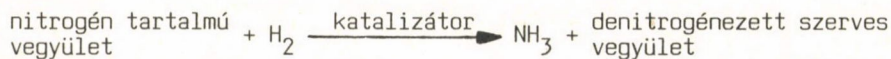
Többen [9, 12] vizsgálták piridin adszorpcióval a katalizátorok felületén a Lewis- és Brønsted-savas helyek mennyiségét, arányát és erősségét. Lewis- és Brønsted-savas helyek is vannak az oxidformájú katalizátorok felületén, redukálás és szulfidálás hatására az előbbiek száma csökken, az utóbbiak teljesen el is tűnhetnek.

Összefoglalásul megállapíthatjuk, hogy a katalizátorokat inkább a HDS szempontjából vizsgálták. A katalizátorszerkezet HDN aktivitásra tett hatásáról keveset tudunk. XPS-sel elvileg nyomon követhetők lennének a HDN reakció során a katalizátor szerkezetében bekövetkező változások. A fenti cikkek alapján a HDN reakció körülményei között a kiindulási nitrogén tartalmú heterociklusos vegyületek valószínűleg erősen adszorbeálódnak a Lewis-savas helyeken, Brønsted-savas hely redukzív és szulfidált körülmények között nincs a katalizátorokon. Érdekes lenne a HDN folyamatokban keletkezett átmeneti termékek adszorpciójának IR és XPS vizsgálata.

3. REAKCIÓMECHANIZMUSOK

A HDN reakcióutakkal - különösen a piridinnel és a kinolinnal - foglalkozó cikkek száma viszonylag nagy, ugyanakkor a szűkebb értelemben vett reakciómechanizmusokat csak néhány munka próbálja meg feltárni.

A hidrogenitrogénezés általános sémája a következő [1]:



A heterociklusos nitrogéntartalmú vegyületek hidrogenitrogénezése mindig komplex reakcióutakon át megy végbe. Az első lépés rendszerint az aromás gyűrű(k) hidrogénezése, melyet a C-N kötés hasadása, a hidrogenolízis követ.

3.1. A HDN reakciók termodinamikája

A heterociklusos nitrogéntartalmú alapvegyületek (lásd 2. táblázat) feltételezett HDN reakcióútjainak termodinamikai analízisét végezte el Cocchetto és Satterfield [22]. Részben kísérleti eredményekre támaszkodva feltették, hogy a reakcióút első lépése a nitrogéntartalmú gyűrű telítése, a második lépés az alifás C-N kötés (ha van) hidrogenolízise, a harmadik pedig az NH_2 csoport hidrogenolízise. Kivétel a karbazol, ahol a második lépéssel kezdődik a reakcióút. A szerzők kiszámították ezen reakciók egyensúlyi állandóit a hőmérséklet függvényében. Az első lépés egyensúlya (K_1) már 100–240 °C fölött az aromás kiindulási vegyület, a hidrogenolízises lépések egyensúlyai (K_2) viszont közel 500 °C-ig a primer amin közti-termék irányába vannak eltolódva (lásd 3. táblázat). Mivel a hidrogénezés

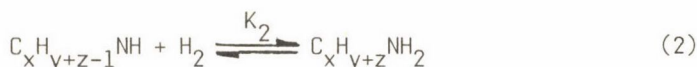
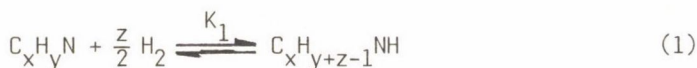
3. táblázat

A heterociklusos nitrogéntartalmú alapvegyületek hidrogenitrogénezésének egyes termodinamikai adatai. Interpolált értékek [22] alapján

Kiindulási anyag	T (K) $K_1 = 1\text{-nél}$	K_2		
		T = 573 K	T = 673 K	T = 773 K
Pirrol	493	100	9	1
Indol	383	60000	4000	300
Karbazol	–	20	2	0,3
Piridin	513	20	3	0,5
Kinolin	453	40000	4000	600
Izokinolin	463	2000	400	80
Akridin	373	2000	500	100

Ahol K_1 = a nitrogéntartalmú gyűrű telítésének egyensúlyi állandója

K_2 = a nitrogéntartalmú telített gyűrű hidrogenolízisének egyensúlyi állandója



mólszámcsökkenéssel járó folyamat, magasabb hőmérsékleten az első lépés egyensúlya kedvezővé tehető a nyomás növelésével. Ez a magyarázata az ipari HDN-ben használt nagy nyomásoknak.

A termodinamikai számítások eredményeiből következtetni lehet a folyamatok kinetikájára is. Ha a hidrogénezés a sebességmeghatározó lépés, a telített termék azonnal továbbreagál és az egyensúly állapota nem befolyásolja a bruttó reakció sebességét. Ha a második lépés, a hidrogenolízis a sebességmeghatározó, akkor a telített termék koncentrációja és ezzel együtt a hidrogenolízis sebessége maximumon mehet át a hőmérséklet emelésével az egyensúlyi állandó (K_1) és a sebességi állandó (k_2) eltérő hőfokfüggése miatt.

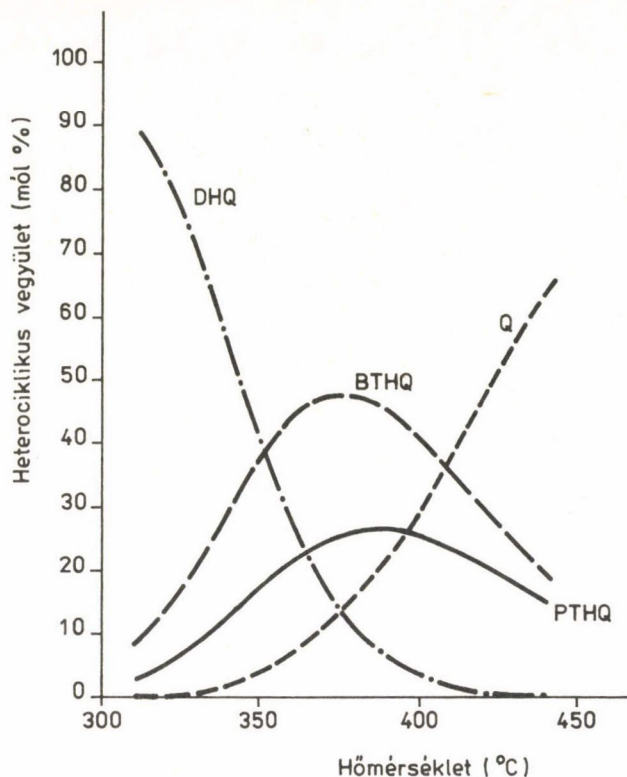
A számítások helyességét igazolja Satterfield és Cocchetto [23] egy korábbi munkája, amelyben azt találták, hogy szulfidált $\text{NiMo}/\text{Al}_2\text{O}_3$ katalizátoron 11 bar nyomáson a piridin HDN sebességének maximuma van a hőmérséklet emelésével. Magas hőmérsékleten ugyanis a piridin \rightleftharpoons piperidin egyensúly eltolódik a piridin irányába, csökken a piperidin parciális nyomása és így a bruttó reakció sebessége.

A piridin HDN reakcióútjának (lásd 3. ábra) egyensúlyi állandóit Sonnemans és mtsai is kiszámolták [24], és meg is mérték [25, 26] szulfidálatlan $\text{MoO}_3/\text{Al}_2\text{O}_3$ és $\text{CoO}-\text{MoO}_3/\text{Al}_2\text{O}_3$ katalizátorokon. A piridin \rightleftharpoons piperidin egyensúly 400 °C körül állt be és nagyon érzékeny volt a nyomásra. Légköri nyomáson teljesen a piridin oldalára van eltolódva, nagy nyomásokon pedig a piperidin oldalára, de rövid kontaktidőknél nincs ideje beállni.

Cocchetto és Satterfield [32] egy későbbi munkájukban a kinolin HDN reakcióútjának (lásd 4. ábra) egyensúlyi állandóit számította ki és összehasonlította kísérletileg kapott értékekkel. A hidrogénezési lépések reverzibilisek, a hidrogenolízisek irreverzibilisek, a propil-ciklohexán (PCH) a termodinamikailag kedvező termék. Az elméletet a kísérleti eredmények alátámasztották. Konstans hidrogén nyomáson a hőmérséklet emelésével maximumon ment át az 1,2,3,4-tetrahidro-kinolin (PTHQ) és az 5,6,7,8-tetrahidro-kinolin (BTHQ) koncentrációja (lásd 1. és 2. ábra). A mérések előszulfidált ipari $\text{NiMo}/\text{Al}_2\text{O}_3$ katalizátoron történtek átáramlásos három-ágas reaktorban.

3.2. HDN reakcióutak

A legfontosabb HDN reakcióutakat a 3. ábrán és a 4. ábrán mutatjuk be.

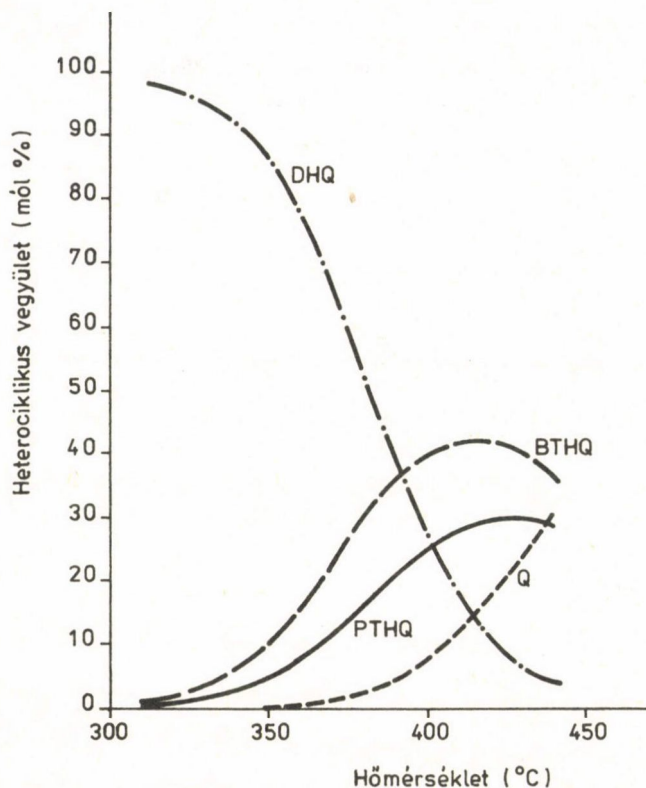


1. ábra. A Q, PTHQ, BTHQ és DHQ közötti becsült egyensúlyok
3,53 MPa hidrogén parciális nyomáson [32]

(Q = kinolin; PTHQ = 1,2,3,4-tetrahidrokinolin; BTHQ = 5,6,7,8-tetrahidrokinolin; DHQ = dekahidrokinolin)

3.2.1. Pirrol, indol, karbazol

Pirrol, indol és karbazol azonos körülmények között végrehajtott HDN-ét tárgyalja Stern [27] munkája. Előszulfidált ipari $\text{CoMo}/\text{Al}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2$, $\text{NiMo}/\text{Al}_2\text{O}_3$ és két saját készítésű $\text{Re}/\text{Al}_2\text{O}_3$ és $\text{CoRe}/\text{Al}_2\text{O}_3$ katalizátort használt. A reakciót autoklávban hajtotta végre hexadekán-dodekán oldószer és pirrol-indol-karbazol ekvimoláris elegyében 350 °C-on, 7,0 MPa nyomáson 95 % H_2 - 5 % H_2S -sel azért, hogy a katalizátor mindvégig teljesen szulfidált maradjon. Meghatározta a kiindulási anyagok elsőrendű sebességi állandóit (lásd 4. táblázat), és a termékek, valamint a köztitermékek koncentrációit a reakcióidő függvényében. A termékek ugyanazok voltak a négy katalizátoron, de a relatív mennyiségek változtak. A pirrol és az indol esetében a



2. ábra. A Q, PTHQ, BTHQ és DHQ közötti becsült egyensúlyok 6,98 MPa hidrogén parciális nyomáson [32]

nitrogéntartalmú gyűrű hidrogéneződött (lásd 3. ábra), a karbazolnál viszont az 1,2,3,4-tetrahidro-karbazol volt a főtermék és csak kevés bifenil és fenil-ciklohexán keletkezett. Az indolnál az o-etilanilin koncentrációja maximumon ment át a reakcióidő növelésével mind a négy katalizátoron.

Stern külön-külön is vizsgálta az indol, az indolin és az o-etilanilin reakcióit (lásd 4. táblázat). Az indol sebességi állandói pirrol és karbazol jelenlétében valószínűleg a kompetitív adszorpció miatt kisebbek, de arányuk nem változik meg. Stern szerint az öttagú nitrogéntartalmú heterociklusos vegyületek HDN-ében inkább a hidrogenolízis, mint a hidrogénezés a sebességhatározó lépés, de hogy melyik C-N kötés hasítása a könnyebb, az a katalizátortól függ. A $\text{Re}/\text{Al}_2\text{O}_3$ katalizátoron ugyanis az indolin \rightarrow etilanilin (II) átalakulás lassúbb, mint a 2-etil-ciklohexilamin \rightarrow etilciklohexán (V, VI) vagy az o-etilanilin \rightarrow etilbenzol (III) re-

4. táblázat

A pirrol, indol, karbazol, indolin és o-etilanilin HDN-ének elsőrendű sebességi állandói 350 °C-on kb. 1:25 reaktáns-hidrogén mólarányánál [27]

Katalizátor	Elsőrendű sebességi együttható $k_1 \times 100$ (perc ⁻¹)					
	elegyben			külön-külön		
	pirrol I*	indol I*	karbazol I*	indol I*	indolin I*	o-etil- anilin III, IV*
CoMo/Al ₂ O ₃ -SiO ₂	5,54	1,07	0,26	3,46	3,01	0,838
NiMo/Al ₂ O ₃	3,30	1,16	0,12	3,65	3,30	1,06
Re/Al ₂ O ₃	7,70	0,89	0,23	2,39	1,26	7,82
CoRe/Al ₂ O ₃	6,93	0,74	0,10	1,75	1,87	1,51

*A reakcióegyenleteket lásd a 3. ábrán.

akció, a többi katalizátoron pedig éppen fordítva (lásd 3. ábra és 4. táblázat). A HDN bruttó reakciósebessége réni tartalmú katalizátorokon nagyobb, mint molibdéntartalmúakon.

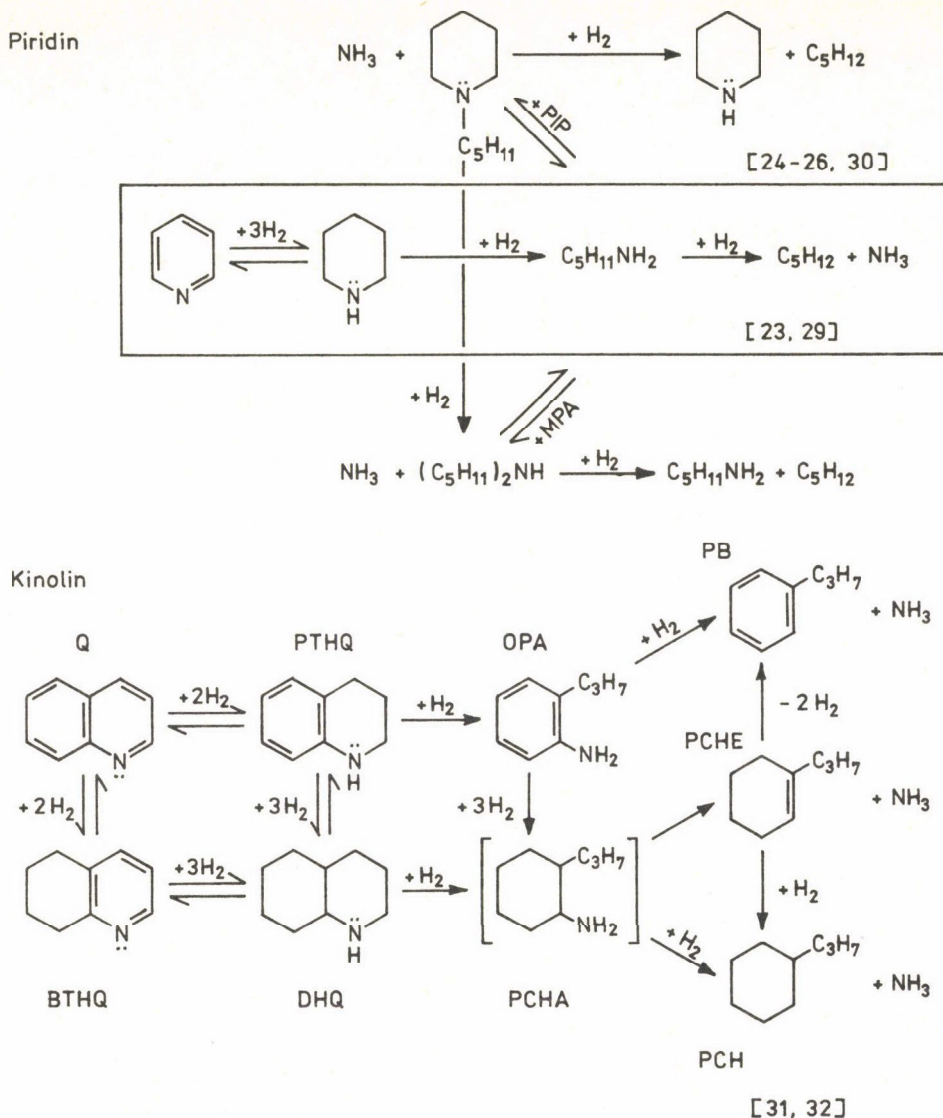
A karbazol HDN-ének reakcióútjára Flinn és mtsai [28] tesznek javaslatot az indol HDN-ében [33] izolált köztitermékek alapján. A II → III → IV út a legkedvezőbb (lásd 3. ábra), mert a nitrogén-alifás szén kötés könnyebben hasad a nitrogén-aromás szén kötésnél. Drasztikusabb körülmények között MoS₃ jelenlétében olyan termékek keletkeztek, amelyek megerősítik, hogy a pirrol gyűrű hidrogenolízisét megelőzi az aromás gyűrű hidrogénezése [34].

3.2.2. Piridin

Sonnemans és mtsai [24-26, 30, 35] több cikkben foglalkoztak piridin hidrogenitrogénezésével. Szulfidálatlan, monoréteges fedettségű MoO₃/Al₂O₃ és CoO-MoO₃/Al₂O₃ katalizátorokon piridin, piperidin és n-pentilamin konverziókat mértek átáramlásos reaktorban, miközben változtatták a hőmérsékletet (2-400 °C), a reakcióidőt, a kiindulási anyagok parciális nyomását és a hidrogén nyomását (3-8 MPa). Azt állították, hogy a katalizátorok monoréteges fedettségűek, mert az Al₂O₃ hordozó infravörös spektrumában az OH sávok hiá-



3. ábra. Az öttagú nitrogéntartalmú heterociklusos vegyületek HDN reakcióútjai



4. ábra. A hattagú nitrogéntartalmú heterociklusos vegyületek HDN reakcióútjai

(PIP = piperidin; MPA = (mono)pentilamin; Q = kinolin; PTHQ = 1,2,3,4-tetrahidrokinolin; BTHQ = 5,6,7,8-tetrahidrokinolin; DHQ = dekahidrokinolin; OPA = o-propil-anilin; PCHA = propilciklohexilamin; PB = propilbenzol; PCHE = propilciklohexén; PCH = propilciklohexán)

nyoztak. A reakcióutat a 4. ábrán mutatjuk be, a termodinamikai meggondolásokat a 3.1. fejezetben ismertettük. Légköri nyomáson is végeztek méréseket, nagyon kis konverzióval kevés pentán, pentén és N-pentil-piperidin keletkezett.

Takematsu és mtsai [36] paraffinolajban oldott piridin HDN-ét végezték el folyadékfázisban tízféle CoMo, NiMo és NiW/Al₂O₃-SiO₂ szulfidálatlan és előszulfidált katalizátoron tiofén jelenlétében és távollétében is 275-375 °C-on, 15-200 bar nyomáson átáramlásos reaktorban. A legaktívabb egy CoO-MoO₃/Al₂O₃-SiO₂ katalizátor volt. Közel 100 %-os konverziót értek el 375 °C-on függetlenül a nyomástól. A piridin már 275 °C-on teljesen piperidinné alakult (p = 100 bar), a piperidin koncentrációjának maximuma volt a nyomás függvényében. A piperidin N-pentil-piperidinné és n-pentil-aminná alakult, utóbbi gyorsan pentánná és NH₃-vá bomlott. A sebességmeghatározó lépés a piperidin és az N-pentil-piperidin hidrogenolízise volt. Sonnemans-éktól eltérően penténeket és dipentilamint nem találtak. Tiofén hozzáadása a piridin HDN-t jelentősen gyorsította, de meglepetésre a katalizátor előszulfidálásának alig volt hatása a reakcióra.

Gupta és mtsai [37] is szulfidálatlan CoO-MoO₃/Al₂O₃ katalizátoron vizsgálták a piridin HDN-ét 100-300 °C-on 5,62 MPa nyomáson átáramlásos reaktorban gázfázisban. Sonnemans-éktól és Takematsu-éktól eltérően N-alkil-piperidineket nem tudtak kimutatni. Szerintük a piridin adszorpciója a sebességmeghatározó lépés, és nem egyensúlyi Rideal-Eley adszorpciós mechanizmust tételeznek fel, szemben az általánosan elfogadott Langmuir-Hinshelwood-mechanizmussal [24, 29]. A többi szerzőtől eltérően piridinre nézve nem első, hanem pszeudo-másodrendű kinetikát találtak.

Satterfield és mtsai [23, 38, 39] előszulfidált CoMo/Al₂O₃ és NiMo/Al₂O₃ katalizátoron tanulmányozták a piridin és piperidin HDN-ét 200-500 °C-on, 0,45-1,14 MPa, 3,55 MPa és 7,0 MPa nyomásokon tiofénnel együtt vagy anélkül átáramlásos reaktorban gázfázisban. A termodinamikai meggondolásokról már szoltunk (lásd 3.1. pont). Sonnemanséknál és Takematsuéknál egyszerűbb, Guptaékkal azonos reakcióutat találtak (lásd 4. ábra bekeretezett rész). Tiofén jelenlétében a piridin konverziója alacsonyabb hőmérsékleten kisebb, magasabb hőmérsékleten nagyobb volt, mint amikor nem volt a reakcióelegyen. A tiofén inhibitor hatását Takematsuék [36] nem tapasztalták, de gyorsító hatását igen. Magasabb hőmérsékleten a tiofén gátolta a piridin hidrogénezését, ugyanakkor gyorsította a piperidin hidrogenolízist, mert a piperidin koncentrációja nagymértékben csökkent. A szerzők ezt azzal magyarázták, hogy a tiofén HDS terméke, a H₂S szulfidáltabb állapotba hozta a katalizátort. Ezt úgy bizonyították, hogy tiofén hiányában a katalizátorok aktivitása hosszabb idő után lecsökkent.

Černý [40-43] piridin és metilpiridinek, valamint köztitermékeik HDN-ét vizsgálta 250-300 °C-on 4-16 MPa nyomáson szulfidált és szulfidálatlan CoMo/Al₂O₃, Mo/Al₂O₃, Co/Al₂O₃, NiW/Al₂O₃, MoS₂ és WS₂ katalizátorokon autoklávban, folyadékfázisban. A legaktívabb a Mo/Al₂O₃, a legkevésbé aktív a Co/Al₂O₃ katalizátor volt. Alacsony konverzió mellett igen sokféle terméket, köztük N-alkilezett származékokat is kapott Sonnemans-ékhoz és Takematsu-ékhoz hasonlóan, de tőlük eltérően öt szénatomnál rövidebb alkilcsoportú N-alkil-piperidineket is kimutatott. Ez szerinte a katalizátorok alkilező és hidrokrakkolási aktivitását mutatja. A H₂S javította a kiindulási anyagok konverzióját, gyorsította a reakciót és kéntartalmú termékek is keletkeztek.

3.2.3. Kinolin

Landa és mtsai [44] MoS₂ katalizátoron vizsgálták a kinolin hidrogenizálását autoklávban 360 °C-on, 100 bar nyomáson 1 óra reakcióidővel. A főtermék az 1,2,3,4-tetrahydro-kinolin (PTHQ) volt, de indolok, rövidebb oldalláncú anilinek, N-alkil-tetrahydrokinolinok és polimer termékek is képződtek. A fő szénhidrogéntermék a propilbenzol és a propilciklohexán volt.

Shih és mtsai [31] is autoklávban, nagy nyomású folyadékfázisban dolgoztak Landá-ékhoz hasonlóan, de előszulfidált NiMo/Al₂O₃ katalizátoron. 300-375 °C-on és 2,17-13,9 MPa nyomáson tanulmányozták a kinolin HDN-ét. A reakcióutat a 4. ábrán láthatjuk. A bruttó reakció elsőrendű volt és 95%-os konverzióval ment végbe. A kinolin (Q) \rightleftharpoons PTHQ egyensúly gyorsan beállt, N-alkilezett származékok nem keletkeztek. A kinolin hidrogénezése másodrendű volt a hidrogénre nézve, ebből arra következtettek, hogy a dihidrokinolin vagy a hexahidrokinolin képződése a sebességmeghatározó folyamat.

Satterfield és mtsai [32, 45-49] cikksorozatban foglalkoznak a kinolin HDN-ével. Egy előszulfidált NiMo/Al₂O₃ katalizátoron 230-420 °C-on, 3,55 MPa és 7,0 MPa nyomáson átalakítós reaktorban gázfázisban hajtották végre a reakciót. A reakcióút a 4. ábrán, a termodinamikai megfontolások a 3.1. fejezetben és az 1-2. ábrákon láthatók. Nevezettek a [47]-ben összefoglalják a [32, 46, 47]-ben szerzett tapasztalataikat:

1. A kinolin és hidrogénezett heterociklusos származékai közötti reakciók nagy tartományban mind reverzibilisek.

2. A Q \rightleftharpoons PTHQ egyensúly katalizátor jelenlétében gyorsan beáll, de hosszabb kontaktidőknél az erősebben bázisos PTHQ nagyobb adszorptivitása

miatt a Q nehezebben fér a katalizátorhoz, és ezért a PTHQ/Q arány az egyensúlyi érték alá csökken a gázfázisban (ugyanakkor a felületen nő).

3. A $Q \longrightarrow$ PTHQ nem katalitikus konverzió magas hőmérsékleten és hosszabb kontaktidőknél jelentős lehet.

4. Önmagában az OPA a legreaktívabb az öt anyag (Q, PTHQ, BTHQ, DHQ, OPA) közül, de sokkal kevésbé reaktív az elegyükben. Ennek a szekunder aminok (PTHQ, DHQ) nagyobb adszorptivitása lehet az oka.

5. A reakció főleg a DHQ-n át megy végbe a PCHE jelentős intermedier, de a főtermék a PCH (lásd 4. ábra $Q \longrightarrow$ PTHQ, BTHQ \longrightarrow DHQ \longrightarrow PCHE \longrightarrow PCH reakcióút szemben a $Q \longrightarrow$ PTHQ \longrightarrow OPA \longrightarrow PB-vel).

6. A katalizátor öregedésével hidrogenolízis/hidrogénező aktivitásának aránya csökken (60 %, ill. 20 % csökkenés), mert a hidrogenolízis aktív helyei jobban koksizálódnak.

7. Az OPA denitrogénezése, valamint a PTHQ és DHQ hidrogenolízise Langmuir-Hinshelwood-kinetikával írható le, figyelembe véve a jelenlevő nitrogéntartalmú anyagok feltűnően különböző adszorptivitását.

A [45] hivatkozási számú munkájukban a H_2S , [48]-ban a vízgőz hatását vizsgálták a kinolin HDN-ére. A H_2S kissé gátolta a hidrogénezést, de jelentősen gyorsította a hidrogenolízist, összességében növelte a bruttó reakció sebességét. A vízgőz kissé lassította a bruttó reakciót, a $PTHQ \longrightarrow$ DHQ reakciót pedig némileg gyorsította.

Yang és Satterfield [49] a katalizátor előszulfidálásának hatását vizsgálta a kinolin hidrogenitrogénezésére. Három különböző módon szulfidált katalizátoron hajtották végre a reakciót H_2S jelenlétében vagy hiányában. Annál nagyobb állandó katalitikus aktivitást kaptak, minél nagyobb nyomáson és/vagy hosszabb ideig szulfidáltak. Erre a végső aktivitásra nem volt hatással a kinolin koncentrációja, a térsebesség és a H_2S jelenléte vagy hiánya sem. Saját eredményeik és [50] alapján arra a következtetésre jutottak, hogy két típusú aktív hely van a szulfidált $CoMo/Al_2O_3$ és $NiMo/Al_2O_3$ katalizátorokon:

I. típusú hely: Ezek kénhiányok a molibdén atomon. Megkönnyítik a hidrogénezést és a dehidrogénezést, valamint tiofénből a közvetlen kén kihasadását. A nitrogéntartalmú bázisok könnyen mérgezik ezeket a helyeket. Az I. típusú helyek a hidrogenolízist is megkönnyíthetik.

II. típusú hely: Ezek Brönsted-savas helyek, azaz proton van a felületen. A H^+ egy promotorból (pl. foszfátból), vagy a hordozóból, vagy a felületen disszociáló H_2S -ből jöhet. Hidrogenolízis, krakkoló és izomerizáló

aktivitása van, ezek a reakciók karbónium-ion mechanizmussal mennek végbe. Annak ellenére, hogy savas jellegű helyek, a nitrogéntartalmú bázisok alig mérgezik őket.

3.2.4. Izokinolin, akridin

Az izokinolin HDN-ét Landa és mtsai [44] ugyanolyan körülmények között vizsgálták, mint a kinolinét (lásd ott). Az izokinolin nitrogéntartalmú gyűrűjének hidrogénezése nehezebb, mint a kinoliné. Több 5,6,7,8-tetrahidroizokinolin keletkezett, mint 1,2,3,4-származék. Kevés dekahidroizokinolint is találtak. A főtermék az o-metil-etilbenzol volt, toluol, etilbenzol, és a megfelelő cikloalkánok mellett.

Az akridin hidrogenitrogénezésének reakcióútjait és kinetikáját Zawadski és mtsai [51] vizsgálták szulfidált $\text{NiMo}/\text{Al}_2\text{O}_3$ katalizátoron ugyanolyan körülmények között, mint Shih és mtsai [31] a kinolin HDN-t (lásd ott). A karbazolhoz hasonlóan itt is a homoaromás gyűrű(k) telítődnek először.

3.2.5. A reakcióutakról elmondottak összefoglalása

Az elmondottakból nyilvánvaló, hogy a HDN első lépése mindig a hidrogénezés, pontosabban a heteroatomot tartalmazó és/vagy a vele szomszédos aroomás gyűrű telítése. A karbazol, akridin és izokinolin esetében inkább a homoaromás, a többi vegyületnél pedig a heteroaromás gyűrű telítődik először (lásd 3. ábra). Ez általában egyensúlyi folyamat. Komplex reakcióutak esetében is a következő kedvezményezett lépés a teljes telítés (pl. kinolinnál inkább a DHQ-on, mint az OPA-n át megy a reakció).

Ezt követi a hidrogenolízis, néha alkil-transzfer reakciók is lejátszódnak (pl. a piridin esetében). Általában átalkilezés akkor megy végbe, ha szulfidálatlan katalizátorral vagy autoklávban folyadékfázisban hosszú reakcióidőkkel dolgoznak. Utóbbi esetben krakkolódás is végbemehet, éppen az erélyes körülmények miatt. Ennek az elvnek csak Gupta és mtsai [37] eredményei mondanak ellent, de ő dolgozott a legalacsonyabb hőmérsékleten. Legtöbbször ez a hidrogenolízis a sebességmeghatározó lépés.

Az utolsó lépés legtöbbször a telített amin hidrogenolízise szénhidrogénné és ammóniává.

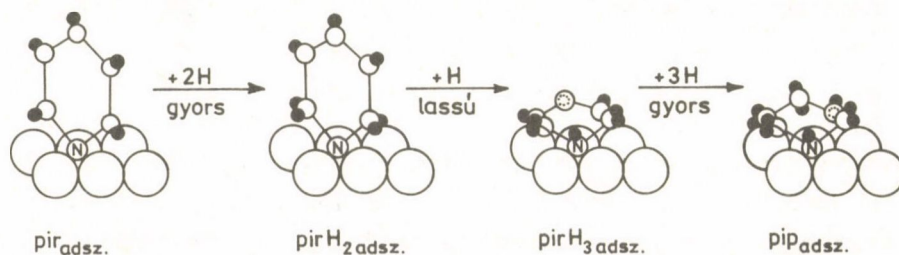
Általában az öttagú heterociklusos vegyületek könnyebben hidrogenitrogéneződnek a hattagúaknál (pl. [28]).

Ellentmondásos a H_2S szerepe. A legtöbb szerző szerint teljesen szulfidált állapotban tartja a katalizátort, így növeli annak HDN-aktivitását. Mások szerint a savassága miatt hat. Ezt látszik alátámasztani, hogy HCl jelenlétében is nagyobb a HDN-aktivitás [4, 5], és hogy a piridin HDN-t a H_2S jelenléte jelentősen gyorsította, ugyanakkor az előszulfidálásnak nem volt ilyen hatása [36]. A harmadik nézet, hogy instabilis átmeneti termékek képződnek a reakció alatt, így új, kedvezőbb reakcióutak nyílnak meg. Erre a reakciómechanizmusok tárgyalásakor részletesebben ki fogunk térni.

3.3. Reakciómechanizmusok

Időrendben az első reakciómechanizmus elképzelés Sonnemans és mtsai [52, 53] nevéhez fűződtek, akik a piridin hidrogénezését vizsgálták. [52]-ben hidrogénben redukált monoréteges fedettségű $\text{MoO}_3/\text{Al}_2\text{O}_3$ katalizátoron ESR spektroszkópiával Mo^{5+} -ionokat mutattak ki, és ezek számát közel azonosnak találták az adszorbeálódott piridin molekulák számával. A piridin a Lewis-savas helyeken adszorbeálódik az IR spektrumok szerint. Az adszorbeált piridin orientációját felületi OD csoportokkal való reakcióval vizsgálták, 2-deutero-piridin keletkezett. Egy komplett reakciósebességi egyenletet adtak meg a piridin hidrogénezési és a piperidin dehidrogénezési kinetikájára [53]. Az egyenlet alapján egy sebességmeghatározó lépése van a bruttó reakciónak (lásd 5. ábra).

A dihidropiridin (pirH_2) gyors képződését arra vezetik vissza, hogy az IR mérések szerint [52] gyors kicserélődési reakció van a piridin orto helyzetű H-atomjai és a felületi OD csoportok között. Az 5. ábrán a hidrogénező H-atomok tehát a felületi molibdénatomok (Mo^{+4}) hidroxil csoportjaiból származnak. A harmadik H-atom felvételéhez a molekulának le kell feködni a felület síkjába, ezért ez a sebességmeghatározó lépés. Ezt az ato-



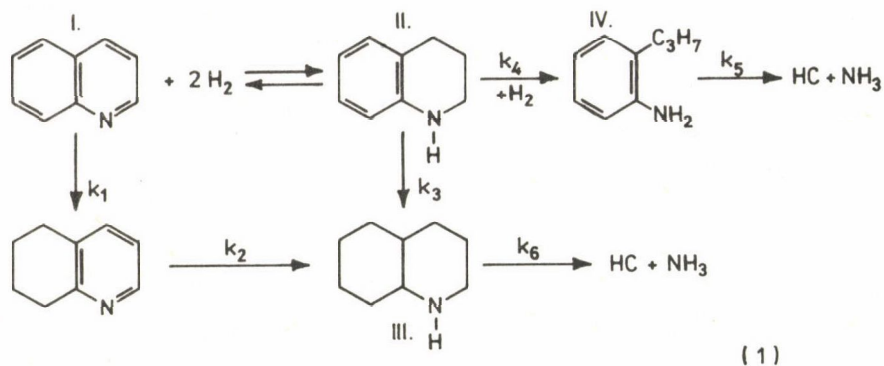
5. ábra. A piridin piperidinné hidrogénezésének lépései [53]

mot a nitrogénatom veszi fel, a hibridizáció változása is indokolja a lépés lassúságát. Az utolsó három H-atom felvétele a molekula vízszintes helyzete miatt újra gyors folyamat. A piridin hidrogénezésének feltételezett mechanizmusa hasonló a benzol hidrogénezésének Garnett és Sollich [54] által elképzelt mechanizmusához (vö. Tétényi és mtsai [55] is). Utóbbi szerint a benzol egyik C-H kötése felszakad és fém-szén kötés jön létre a katalizátor és az adszorptívum között. Ezután a gyűrű "lefekszik" a felületre, és három hidrogénatomot addicionál a fém-szén kötéshez képest orto és para helyzetben. A hidrogénezés további mechanizmusa bizonytalan.

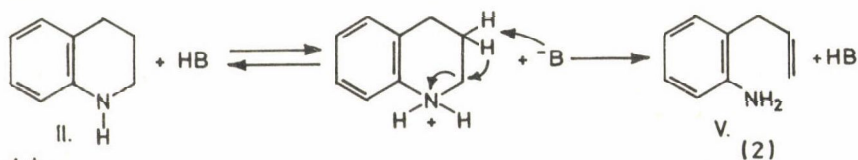
Nelson és Levy [56] a rendelkezésre álló kísérleti adatok alapján egy általánosított HDN reakciómechanizmust ad meg kinolinra (lásd 6. ábra), de a többi nitrogéntartalmú heterociklusos vegyületre is igaznak tartja.

Ismert, hogy az aminocsoport rossz távozó csoport a kiszorításos és az eliminációs reakcióban. A legelterjedtebb amineltávolító eljárásban, a Hofmann-lebontásban, a távozó N-atomnak kvaternernek kell lennie, hogy lehetővé váljon a reakció. Az is ismert, hogy csak telített molekulákból távolítható el a nitrogén, telítetlen szénről redukatív nitrogén eliminációs mechanizmus nem ismert a szerves kémiában. Ezért a HDN nagy hidrogénfogyasztása összhangban van a C-N kötések ismert szelektív lebontásának kémiájával. A 6. ábrán a (2) és (3) reakciót bázis katalizálja, ami lehet egy felületi oxid, egy amin vagy a szulfhidril (SH^-) csoport. V. és VI. mindkét esetben / (2) és (3)/ gyorsan o-propil-anilinná (IV) alakul: V. telítődik, VI-ból pedig a B (pl. SH) hidrogenolízissel leszakad. Hasonló kiszorításos reakcióval magyarázható a piridin HDN-ekor az N-pentil-piperidin köztitermék megjelenése, ha H_2S nincs jelen [26]. Az $\text{I} \longrightarrow \text{VII}$ reakcióban 1 mól N-atom eltávolításához 7 mól H_2 -re van szükség, a szerzők szerint a HDN nagy hidrogénigénye elkerülhetetlen redukatív viszonyok között.

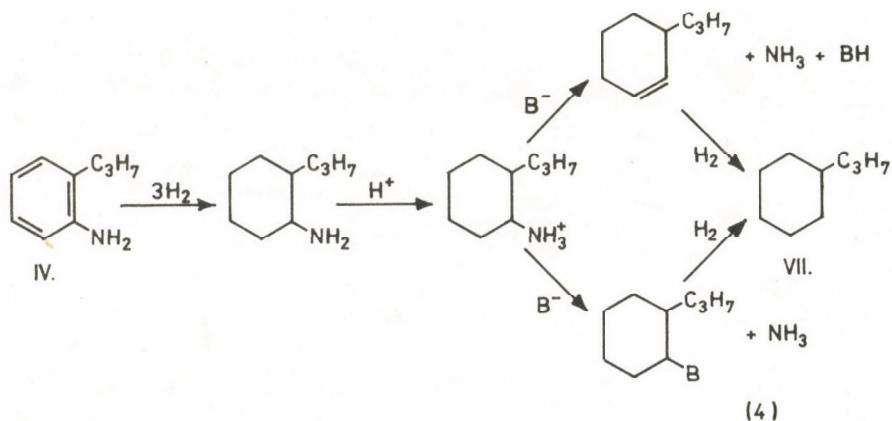
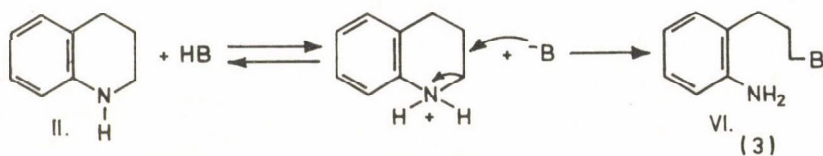
Ledoux és mtsai [57] 2,6-dimetil-piridin és 2,6-dimetil-piperidin HDN-ét tanulmányozták előredukált, szulfidálatlan $\text{MoO}_3/\text{Al}_2\text{O}_3$ és Al_2O_3 katalizátoron 250 °C, 300 °C és 390 °C-on légköri nyomáson átáramlásos reaktorban. Az $\text{MoO}_3/\text{Al}_2\text{O}_3$ katalizátoron XPS-sel kétféle, egy redukált és egy kevésbé redukált molibdénatomot mutattak ki. Feltevésük szerint előbbin a hidrogénezési és dealkilezési, utóbbin a denitrogénezési reakciók mennek végbe. A piridinszármazék vagy "vertikálisan" adszorbeálódik a N-atom magányos elektronpárján keresztül a redukáltabb Mo-atomhoz, vagy pedig a benzol lap-szerű adszorpciójához hasonlóan aromás π elektron szextettjén keresztül



Elimináció



Kiszorítás



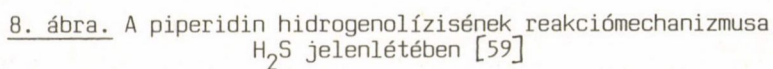
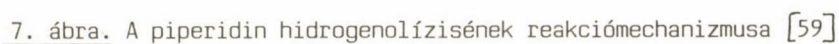
6. ábra. A kinolin dehidrogénezésének reakciómechanizmusa [56]

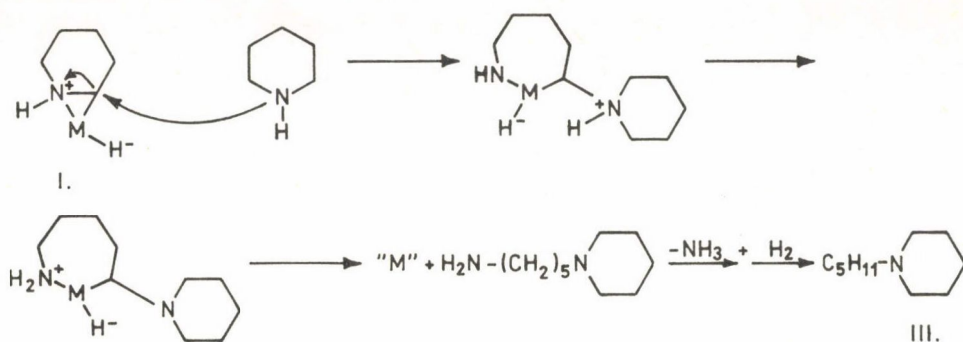
"horizontálisan" a kevésbé redukált Mo-atomhoz. Ebből kiindulva egy bonyolult reakciómechanizmust vezetnek le, amellyel magyarázni tudják a termékek relatív mennyiségét. N-alkil származékok piridinből kiindulva nem keletkeztek, piperidinből kiindulva viszont nyomokban igen. A hidrogenolízis előtt nem szükséges a gyűrű teljes telítése, ez eltérés Nelson-ék [56] elképzelésétől. Nagy mennyiségű telítetlen termék keletkezett, ez az atmoszférikus hidrogén nyomással is magyarázható. A következő meglepő tapasztalatuk az volt, hogy a tiszta Al_2O_3 hordozó HDN-aktivitása a piperidin származékra megegyezett az $\text{MoO}_3/\text{Al}_2\text{O}_3$ katalizátor aktivitásával, az aromás vegyületre pedig két nagyságrenddel kisebb volt. A telített gyűrűs aminok Al_2O_3 -on lejátszódó denitrogénezésére adnak meg egy reakciómechanizmust a következő cikkükben [58]. Ebben egy újabb meglepő megfigyelést írnak le, mégpedig hogy a nem aromás gyűrűs aminok denitrogénezéséhez Al_2O_3 -on nincs szükség H_2 gázra, ugyanaz az aktivitás héliumban is. A hidrogén hiánya növelte a bruttó reakció sebességét, de csökkentette a dehidrogénezési reakcióét. Sajnálatos, hogy reakciómechanizmusuk támogatására nem hivatkoznak más szerzők HDN eredményeire.

Laine [59] a telített nitrogéntartalmú heterociklusos vegyületek hidrogenolízisére javasol egy reakciómechanizmust homogén katalitikus reakciókkal való analógiák alapján: az egyszerű, segítség nélküli gyűrűfelnírlás metalloazaciklopropán-szerű (I) vagy iminiumion komplex (II) intermediereken át mehet végbe (lásd 7. ábra).

Annak ellenére, hogy az ábrán csak egy fématom van jelölve, valószínűleg több fématom vesz részt a folyamatban. A szerző kulcsfontosságúnak tekinteti Satterfield-ék megfigyelését [45, 48], hogy a H_2S és a H_2O növeli a telített gyűrű hidrogenolízisének sebességét. Laine szerint ennek az az oka, hogy a H_2S , H_2O és várhatóan az NH_3 is nukleofilen támadja a fém-komplex gyűrűt, így segíti a gyűrű felnyílását (lásd 8. ábra). NH_3 jelenlétében a reakció a metalloazaciklopropánon át megy a 8. ábrán láthatóval ekvivalens mechanizmussal. A harmadik lehetőség, hogy a szekunder aminok fémekkel Schiff-bázis komplexet adnak, és ezt támadja a nukleofil ágens. A 8. ábrán látható mechanizmust talán a legjobban Klemm és mtsai [60] megfigyelése támogatja:







9. ábra. A piperidin HDN-ében az N-pentil-piperidin köztitermék képződésének mechanizmusa [59]

A metalloazaciklopropán (I) intermedieren át menő mechanizmussal magyarázható az N-pentil-piperidin (III) képződése a piperidin HDN-ében [25, 36] (lásd 9. ábra). A nukleofil ágens ezúttal maga a piperidin.

4. ÁLTALÁNOS KÖVETKEZTETÉSEK

Az elmondottakból nyilvánvaló, hogy technológiai szempontból a hidrodenitrogénezés nem tekinthető megoldottnak. 100 %-os konverzió eléréséhez igen erélyes reakciókörülményekre van szükség, amely drágává teszi az eljárást különösen a nagy hidrogénfogyasztás miatt [1]. Potenciális HDN katalizátorokat még nem kerestek elég behatóan. Ilyen anyagok lehetnek Stander [2] szerint a WS_2 és MoS_2 -hoz hasonló szerkezetű szulfidok, Katzer és Sivasubramanian [1] szerint pedig az átmenetifém-nitridek. Érdeemes lenne a légköri nyomáson végzett vizsgálatok kiterjesztése is, mert ekkor nem megy végbe teljes telítődés [57], bár a konverzió csak néhány %-os.

A meglevő katalizátorok szerkezete és HDN aktivitása közötti kapcsolat még nem világos. Még az előszulfidálás reakciósebességet növelő hatását sem értjük, hiszen pl. Takematsu és mtsai [36] ezt az effektust nem tapasztalták. Az IR vizsgálatokból valószínű, hogy a kiindulási N-tartalmú heterociklusos vegyületek erősen adszorbeálódnak a Lewis-savas helyeken. A katalizátor felületének hatásáról több biztosat nem tudunk, ezért kíváncsok lennének a reakció nyomon követése felületi szerkezetvizsgáló módszerekkel.

Az alapvegyületek reakcióútjait viszonylag behatóan tanulmányozták. Az első, egyensúlyi lépés a három kondenzált gyűrűs vegyületek kivételével a heteroaromás gyűrű telítése az ipari katalizátorokon. Ezt követi a hidroge-

nolízis és ezzel párhuzamosan a homoaromás gyűrűk telítése. Nagy nyomáson inkább a hidrogenolízis, kis nyomáson inkább az első hidrogénezési lépés a sebességmeghatározó. A H_2S szerepének tisztázása további vizsgálatokat igényel.

A HDN kinetikájának nem szenteltünk külön fejezetet, mert szinte minden szerző egyetért abban, hogy a reakció elsőrendű a kiindulási vegyületre nézve, és egyszerű Langmuir-Hinshelwood kinetikával modellezhető [29]. A piridin hidrogénezése $250^\circ C$ -on elsőrendű, $300-375^\circ C$ -on 1,5 rendű volt a H_2 -re nézve Sonnemansék [25] szerint.

Az ismertett reakciómechanizmusokat egyelőre kevés mérési eredmény támasztja alá.

ÖSSZEFOGLALÁS

Áttekintjük a hidrogenitrogénező heterogén katalizátorok vizsgálatára használt módszerek (különösen az XPS és az IR), valamint a hidrogenitrogénezés (HDN) reakcióútjait és reakciómechanizmusait. A leggyakoribb $CoMo/Al_2O_3$ katalizátorok elsősorban szulfidált formában aktívak; a molibdén túlnyomó része MoS_2 , a kobalt pedig valószínűleg Co_9S_8 formában van jelen.

A katalizátorokat HDS aktivitásuk alapján minősíthetik. A HDN reakcióutak első lépésének legtöbbször a heteroaromás gyűrű telítését tartják, ezt hidrogenolízis és a homoaromás gyűrű(k) telítése követi. Nagy nyomáson inkább a hidrogenolízis, kis nyomáson inkább az első hidrogénezési lépés a sebességmeghatározó folyamat. A legtöbb szerző szerint a HDN reakció mechanizmusa rokon az ismert Hofmann-lebontásával, de ismertetünk más nézeteket is.

SUMMARY

The techniques (especially XPS and IR) for investigating heterogeneous hydrodenitrogenation (HDN) catalysts and the reaction pathways and mechanisms of HDN are reviewed. The most common $CoMo/Al_2O_3$ catalysts are active mainly in their sulfided form (likely as MoS_2 and Co_9S_8 , respectively). The catalysts can be qualified on the basis of their hydrodesulfurization (HDS) activity. The first step in the HDN reaction routes is generally the hydrogenation of the heteroaromatic ring; this is followed by hydrogenolysis parallel to the saturation of the homoaromatic ring(s). Hydrogenolysis is rate determining at high pressures whereas the first hydrogenation step determines the rate at low pressure. Most authors relate the HDN reaction to the well-known Hofmann degradation; other views are also reviewed.

IRODALOM

1. Katzer, J. R., Sivasubramanian, R.: Catal. Rev.-Sci. Eng., 20, 155 (1979).
2. Stander, C. M.: CSIR Rep. CENG 298 S. Africa, 1979.
3. Dobrovolszky, A., Nagy, Z., Paál, Z., Tétényi, P.: Kém. Közl. (megjelenés alatt).
4. Madkour, M. M., Mahmoud, B. H., Abdou, I. K., Vlugter, J. C.: J. Indian Chem. Soc., 46, 720 (1969).
5. McCandless, F. P., Berg, L.: Ind. Eng. Chem. Proc. Des. Dev., 9, 110 (1970).
6. U. S. Patent 3778363 (1973).
7. Gajardo, P., Mathieux, A., Grange, P., Delmon, B.: Appl. Catal., 3, 347 (1982).
8. El'bert, E. J., Tryasunov, B. G.: Kinet. Katal., 16, 552 (1975).
9. Ratnasamy, P., Knözinger, H.: J. Catal., 54, 155 (1978).
10. Topsøe, H., in "Surface Properties and Catalysis by Non-Metals: Oxides, Sulfides and other Transition Metal Compounds", (J. P. Bonnelle et. al., Eds.), Reidel, Dordrecht, 1983. p. 329.
11. Morales, A., Martinez, N. P., Laine, J., Payen, E., Grimblot, J.: Appl. Catal., 6, 329 (1983).
12. Kiviat, F. E., Petrakis, L.: J. Phys. Chem., 77, 1232 (1973).
13. Declerck-Grimee, R. I., Canesson, P., Friedman, R. M., Fripiat, J. J.: J. Phys. Chem., 82, 885 (1978).
14. Dufresne, P., Payen, E., Grimblot, J., Bonnelle, J. P.: J. Phys. Chem., 85, 2344 (1981).
15. Patterson, T. A., Carver, J. C., Leyden, D. E., Hercules, D. M.: J. Phys. Chem., 80, 1700 (1976).
16. Declerck-Grimee, R. I., Canesson, P., Friedman, R. M., Fripiat, J. J.: J. Phys. Chem., 82, 889 (1978).
17. Brinen, J. G., Armstrong, W. D.: J. Catal., 54, 57 (1978).
18. Lipsch, J. M. J. G., Schuit, G. C. A.: J. Catal., 15, 174 (1969).
19. Giordano, N., Bart, J. C. J., Castellan, A., Vaghi, A.: J. Less-Common Met., 36, 367 (1974).
20. Topsøe, N.-Y., Topsøe, H.: J. Catal., 84, 386 (1983).
21. Nicholson, D. E.: Anal. Chem., 34, 370 (1962).
22. Cocchetto, J. F., Satterfield, C. N.: Ind. Eng. Chem. Proc. Des. Dev., 15, 272 (1976).
23. Satterfield, C. N., Cocchetto, J. F.: AIChE J., 21, 1107 (1975).
24. Sonnemans, J., Goudriaan, F., Mars, P.: 5th Int. Cong. Cat. Palm Beach, FL. 1972. pap. 76, 1085.
25. Sonnemans, J., van den Berg, G. H., Mars, P.: J. Catal., 31, 220 (1973).

26. Sonnemans, J., Neyens, W. J., Mars, P.: J. Catal., 34, 230 (1974).
27. Stern, E. W.: J. Catal., 57, 390 (1979).
28. Flinn, R. A., Larson, O. A., Beuther, H.: Hydrocarbon Process. Pet. Refiner, 42, 129 (1963).
29. Sháh, Y. T., Cronauer, D. C.: Catal. Rev.-Sci. Eng., 20, 209 (1979).
30. Sonnemans, J., Mars, P.: J. Catal., 34, 215 (1974).
31. Shih, S. S., Katzer, J. R., Kwart, H., Stiles, A. B.: Prepr. Am. Chem. Soc. Div. Pet. Chem., 22, 919 (1977).
32. Cocchetto, J. F., Satterfield, C. N.: Ind. Eng. Chem. Proc. Des. Dev., 20, 49 (1981).
33. Hartung, G. K., Jewell, D. M., Larson, O. A., Flinn, R. A.: J. Chem. Eng. Data, 6, 477 (1961).
34. Weisser, O., Landa, S.: Sulphide Catalysts. Their properties and applications. Academia, Prague, 1972.
35. Sonnemans, J., Mars, P.: J. Catal., 31, 209 (1973).
36. Takematsu, T., Morita, Y., Ogawa, K., Kuriki, Y., Shimada, K., Ohshima, S., Suzuki, M., Kato, J., Todo, N.: Sekiyu Gakkaishi, 26, 87 (1983).
37. Gupta, R. K., Mann, R. S., Gupta, A. K.: J. Appl. Chem., Biotechnol., 28, 641 (1978).
38. Satterfield, C. N., Modell, M., Mayer, J. F.: AIChE J., 21, 1100 (1975).
39. Satterfield, C. N., Modell, M., Wilkens, J. A.: Ind. Eng. Chem. Proc. Des. Dev., 19, 154 (1980).
40. Černý, M.: Coll. Czech. Chem. Commun., 44, 85 (1979).
41. Černý, M.: Coll. Czech. Chem. Commun., 45, 2215 (1980).
42. Černý, M., Kraus, M.: Coll. Czech. Chem. Commun., 46, 1348 (1981).
43. Černý, M.: Coll. Czech. Chem. Commun., 47, 928 (1982).
44. Landa, S., Kafka, Z., Galik, V., Šafař, M.: Coll. Czech. Chem. Commun., 34, 3967 (1969).
45. Satterfield, C. N., Gültekin, S.: Ind. Eng. Chem. Proc. Des. Dev., 20, 62 (1981).
46. Satterfield, C. N., Modell, M., Hites, R. A., Declerck, C. J.: Ind. Eng. Chem. Proc. Des. Dev., 17, 141 (1978).
47. Satterfield, C. N., Cocchetto, J. F.: Ind. Eng. Chem. Proc. Des. Dev., 20, 53 (1981).
48. Satterfield, C. N., Carter, D. L.: Ind. Eng. Chem. Proc. Des. Dev., 20, 538 (1981).
49. Yang, S. H., Satterfield, C. N.: J. Catal., 81, 168 (1983).
50. Desikan, P., Amberg, C. H.: Can. J. Chem., 42, 843 (1964).
51. Zawadski, R., Shih, S. S., Katzer, J. R., Kwart, H.: to be published (1979).
52. Fransen, T., van der Meer, O., Mars, P.: J. Phys. Chem., 80, 2103 (1976).

53. Sonnemans, J., Janus, J. M., Mars, P.: J. Phys. Chem., 80, 2107 (1976).
54. Garnett, J. L., Sollich-Baumgartner, W. A.: Adv. Catal., 16, 95 (1966).
55. Tétényi, P., Paál, Z.: Z. Phys. Chem. N. F., 80, 63 (1972).
56. Nelson, N., Levy, R. B.: J. Catal., 58, 485 (1979).
57. Ledoux, M. J., Puges, P. E., Maire, G.: J. Catal., 76, 285 (1982).
58. Ledoux, M. J., Sedrati, M.: J. Catal., 83, 229 (1983).
59. Laine, R. M.: Catal. Rev.-Sci. Eng., 25, 459 (1983).
60. Klemm, L. H., Karchesy, J. J., McCoy, D. R.: Phosphorus Sulfur, 1, 933 (1979).

KÉTPARAMÉTERES KOINCIDENCIA MÓDSZEREK AZ ELEKTRONSPEKTROSKÓPIÁBAN

S Z E P E S L Á S Z L Ó

(ELTE Általános és Szervetlen Kémiai Tanszék, Budapest, Múzeum krt. 6-8.)

•Érkezett: 1985. január 18-án

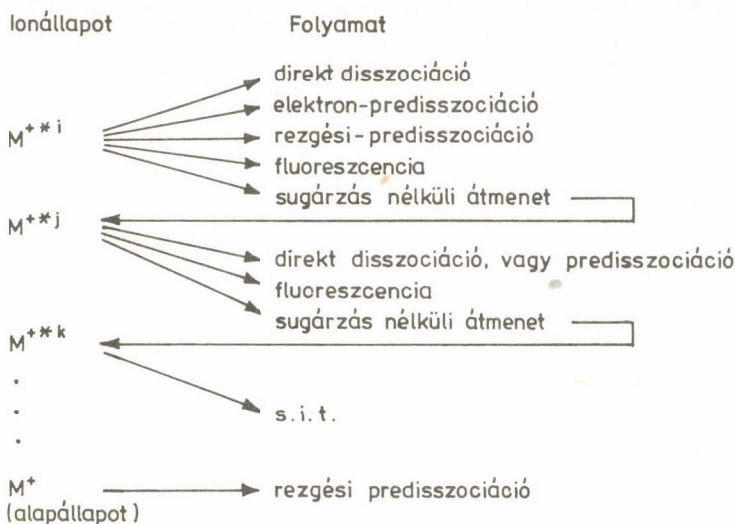
A gerjesztett molekulaionok unimolekulás lebomlásának vizsgálata a reakciókinetika és a gázfázisú ionkémia alapvető kérdései közé tartozik [1]. A probléma intenzív elméleti vizsgálata mellett [2] a kísérleti módszerek rohamos fejlődésének is tanúi lehetünk. Ez a fejlődés egyrészt a hagyományos spektroszkópiai módszerek (pl. fotoelektron-spektroszkópia, foton- és elektronütközéssel tömegspektroszkópia) teljesítőképességének növekedésében, másrészt új módszerek (pl. koincidencia módszerek, összekapcsolt "tandem" tömegspektrométerek) kifejlesztésében nyilvánul meg. Az energia-analízis és az adatfeldolgozás technikájának rohamos fejlődése megteremtette a kétparaméteres koincidencia módszerek lehetőségét. Bár a kísérletek igen bonyolultak és az adatgyűjtés kis sebessége további nehézséget jelent, mégis ezek a módszerek szolgáltatnak egyértelmű adatokat a gerjesztett ionok és molekulák további átalakulásairól.

Ebben az összeállításban a fotoelektron - fotoion és a fotoelektron - fluoreszcens-foton koincidencia módszereket ismertetjük részletesen. Az alkalmazási példák bemutatása a többatomos molekulák esetére szorítkozik. Ezt elsősorban azzal a céllal tesszük, hogy rávilágítsunk az RRKM/QET elmélet^{*} [3-6] alapfeltevéseinek kísérleti úton való ellenőrzési lehetőségére.

A GERJESZTETT MOLEKULAIONOK DISSZOCIÁCIÓS ÉS ENERGIAVESZTÉSI FOLYAMATAI

A gerjesztett molekulaionok néhány lehetséges átalakulását az 1. ábra szemlélteti. Az ábráról látható, hogy az ion-fluoreszcenciától és -fragmen-

^{*}Rice-Ramsperger-Kassel-Marcus elmélet vagy Quasi Equilibrium Theory.



1. ábra. A gerjesztett molekulaionok néhány lehetséges átalakulása

tációtól eltekintve a gerjesztett ionok sugárzásmentes átmenetek során más-más elektronállapotba kerülhetnek, amelyek révén az elektron-gerjesztési energia (vagy annak egy része) rezgési/forgási energiává alakul (electronic nonradiative transition: ENRT). Ezeket az átmeneteket szintén követheti fragmentáció vagy fluoreszcencia, de ez már nem jellemző az eredeti ionállapotra. A gerjesztett molekulaionok további átalakulásai szempontjából alapvető kérdés az, hogy az ENRT mechanizmus általánosan érvényes-e. Ebből kiindulva dönthető el ugyanis, hogy egyedi gerjesztett állapotokat kell figyelembe venni vagy sem. Az eddigi kísérleti tapasztalatok azt mutatják, hogy a többatomos molekulaionok fragmentációja az ENRT mechanizmussal hozható kapcsolatba.

Többatomos ionok esetén egy másfajta sugárzásmentes átmenet is megvalósulhat. Ez a folyamat egyetlen elektronállapot rezgési szintjei között játszódik le, ha létezik olyan nagyszámú degenerált energiaállapot, amely a rezgési-forgási kvantumszámok különböző együttesével jellemezhető (vibrational nonradiative transitions: VNRT). A VNRT mechanizmus alapján tehát csatlolás léphet fel különböző normálrezgések között ugyanabban az ionállapotban [7]. Ez azt jelenti, hogy nincs összefüggés például a fotoelektron-spektrumból látható rezgési gerjesztések és az azt követő fragmentációs folyamat között.

Az előzőkből világosan látható tehát, hogy a molekulaionok fragmentációja szempontjából a sugárzásmentes átmeneteknek döntő szerepe van.

A többatomos ionok fragmentációja túlnyomórészt rezgési- vagy elektron-predisszociáció útján történik [8]. Az 1. ábrán bemutatott séma alapján több predisszociációs lépés játszódhat le egymás után, így:

1. az i -edik állapotból elektron-predisszociáció útján történhet a bomlás valamely repulzív állapot közvetítésével;
2. az i -edik állapotban rezgési-predisszociáció is bekövetkezhet, miközben a rendszer ugyanazon az energiafelületen marad;
3. az i -edik állapotból a rendszer sugárzásmentes átmenettel a j -edik állapotba kerülhet, amelyből mind elektron-, mind rezgési-predisszociáció lejátszódhat;
4. a kezdetben gerjesztett elektron-állapotban keletkező ionok belső átalakulás (ENRT) révén alapállapotba kerülnek, amelyet rezgési-predisszociáció követ.

A tömegspektrumok kváziegyensúlyi elmélete szerint az ionos unimolekulás folyamatok ez utóbbi mechanizmus szerint játszódhatnak le.

A molekulaionok fragmentációja többféle módszerrel tanulmányozható; az egyparaméteres technikák közül legelterjedtebb az elektronütközéses tömegspektroszkópia és a fotoelektron-spektroszkópia. Ezek a kísérleti technikák azonban csak az ionizációs-gerjesztési folyamat egyik "termékét", az ionokat, illetve az elektronokat vizsgálják. A konvencionális elektronütközéses tömegspektrométerek esetén a molekulaionok eredeti gerjesztett állapota nem azonosítható. A metastabilis ionvizsgálatok viszont mind a fragmentációs séma, mind a disszociáció során felszabaduló kinetikus energia meghatározása szempontjából alapvető fontosságúak [9]. A fotoelektron-spektroszkópia az elektron-kinetikus-energia spektrumot szolgáltatja, amelyből a vizsgált molekula ionállapotaira következtethetünk. Az ionizációt (és gerjesztést) követő folyamatokra, mint például fragmentáció vagy fluoreszcencia, csak igen korlátozott mértékben lehet következtetni a mérési adatokból.

A kétparaméteres módszerek jelentősége abban áll, hogy meghatározott belső energiájú molekulaionok ionizációt követő változásainak vizsgálatára nyílik lehetőség. A fotoelektron-fotoion koincidencia (Photoelectron Photoion Coincidence: PEPICO) mérésekben az ionizációt és az azt követő folyamatokat mind tömeg-, mind fotoelektron-spektroszkópiái úton követjük, a vizsgálni kívánt esemény kiválasztása a koincidencia technikán alapul.

A fotoelektron - fluoreszcens-foton koincidencia spektroszkópia (Photoelectron Fluorescence Photon Coincidence: PEFCO) esetében fluoreszcens fotonokat mérünk koincidenciában fotoelektronokkal; ezáltal a sugárzó ionállapotok azonosítására nyílik lehetőség.

KÍSÉRLETI BERENDEZÉS ÉS A MÉRÉSI ADATOK JELLEGE

Fotoelektron-fotoion koincidencia (PEPICO)

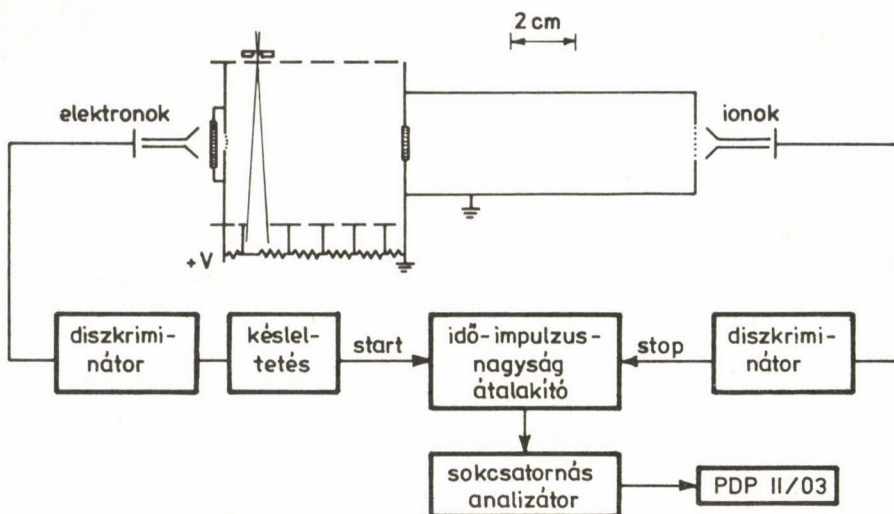
A PEPICO módszerrel meghatározott belső energiájú molekulaionok unimolekulás lebomlási folyamatai vizsgálhatók. A méréseknek az a célja, hogy a fotoionizáció során keletkezett töltött részecskéket (elektron, ion) egyidejűleg azonosítsa. Az elektron energiája a molekulaion gerjesztett állapotára enged következtetni, míg az ion tömege és kinetikus energiája az ebből az állapotból történő bomlási reakcióutakra ad felvilágosítást.

Az első PEPICO vizsgálatot Brehm és Puttkamer közölte 1967-ben [10]. A PEPICO módszer lényege abban van, hogy ha egy molekulát $h\nu$ energiájú fotonokkal ionizálunk, amelynek eredményeképp E_e energiájú elektron keletkezik, akkor az ion E_i belső energiája az energiá és az impulzus megmaradás értelmében:

$$E_i = h\nu - IE_i - E_e(1 + \frac{m_e}{m_i}), \quad (1)$$

ahol IE_i az i -edik szint ionizációs energiája, m_e és m_i az elektron, illetve az ion tömege. Ha tehát ionokat késleltetett koincidenciában mérünk E_e energiájú elektronokkal, akkor az E_i belső energiájú ionokat az összes képződő iontól elválasztva tudjuk vizsgálni. Az ion repülési és/vagy kinetikus energiájának meghatározásával egy sor dinamikai információhoz juthatunk, mint például a disszociáció során felszabaduló kinetikus energia, vagy a disszociáló ionok élettartama.

A PEPICO berendezéseknek, a használt fotonforrástól függően, két fajtája ismeretes. Az egyik esetben állandó energiájú, általában He(I), fotonforrást és diszperzív elektron-energia analizátort alkalmaznak. Ezzel az összeállítással kétféle mérést lehet kivitelezni. Először, adott energiájú elektronokat választunk ki, és ezzel koincidenciában mérjük az ionok tömegspektrumát. Ekkor tehát adott belső energiájú molekulaionok vizsgálata lehetséges. Másodszor, valamelyik iont a tömegspektrumból kiválasztva a koincidens fotoelektron-spektrumot vesszük fel. Ily módon a molekulaionnak azokat a gerjesztett állapotait határozzuk meg, amelyből a kérdéses ion képző-



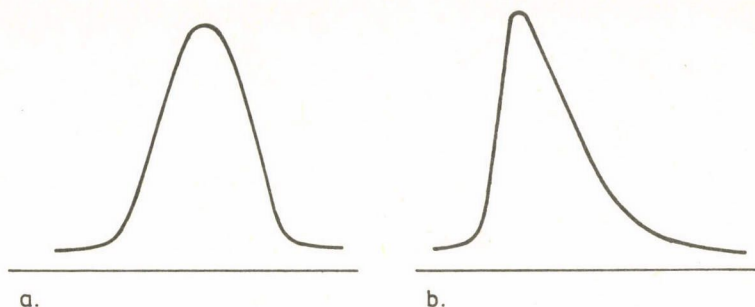
2. ábra. Fotoelektron - fotoion koincidencia (PEPICO) berendezés vázlatos rajza

dik, más szóval a letörési görbékhez jutunk.

A másik esetben folytonos fényforrást használunk monokromátorral összekapcsolva. Ennél a módszernél a detektált fotoelektronok energiáját azonos értéken tartva a fotonenergiát változtatják. Ezzel kapcsolatban érdemes megjegyezni, hogy különösen hatékonyak bizonyult a zérus kinetikus energiájú elektronok kiválasztásán alapuló koincidencia módszer (Threshold Photoelectron Photoion Coincidence: T-PEPICO) [11], amelyre a későbbiek során visszatérünk.

A PEPICO berendezés egyszerűsített rajzát a 2. ábra mutatja, amellyel az ionok repülési idejét (TOF) határozzák meg úgy, hogy megméri az elektronok és az ionok a megfelelő detektorra való érkezése között eltelt időt. Az időmérő egység (time-to-pulse height converter) "start" jelét az elektronok, a "stop" jelet pedig az ionok szolgáltatják. Az ily módon előállított TOF eloszlás minden reakciódinamikai információt tartalmaz.

Ha például egy többatomos ion disszociációja során kinetikus energia szabadul fel, akkor a fragmentumion TOF görbéje szimmetrikusan kiszélesedik (3a ábra). 10^{-6} sec nagyságrendű élettartammal rendelkező metastabilis szülőionoktól származó fragmentumion TOF görbéje aszimmetrikus eloszlást mutat (3b ábra). A görbe azért aszimmetrikus, mert a szülőionok az iongyorsító térben bomlanak el. A görbe analízisének figyelembe kell venni, hogy az



3. ábra. Repülési idő (TOF) eloszlások: (a) kinetikus energia leadás; (b) metastabilis ion

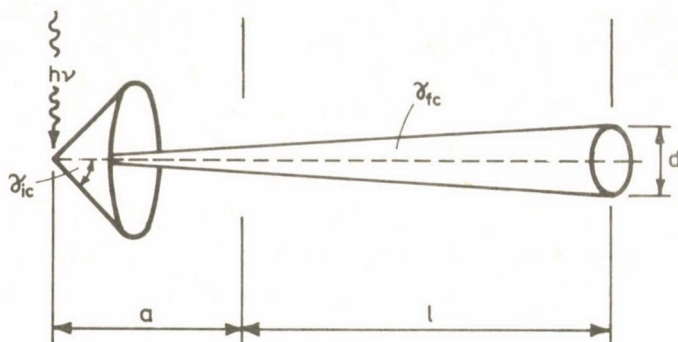
ion teljes repülési ideje a gyorsító és az erőtermentes zónában eltöltött időből tevődik össze:

$$TOF = \underline{T_a}(\text{szülő}) + \underline{T'_a}(\text{fragmens}) + \underline{T_d}(\text{fragmens}), \quad (2)$$

ahol $\underline{T_a}$ és $\underline{T_d}$ a gyorsító és erőtermentes térrészben töltött idő. A $\underline{T_a}$ értékekben mutatkozó eloszlás $\exp(-\underline{T_a}/\underline{\tau})$ kifejezéssel írható le, ahol $\underline{\tau}$ a metastabilis ionok közepes élettartama. A berendezés elektromos és geometriai paramétereinek, valamint az ionok tömegének ismeretében a TOF eloszlás kiszámítható és a kísérleti görbével összevethető.

Zérus kinetikus energiájú elektronok analízise

A zérus kinetikus energiájú vagy küszöb-elektronok kiválasztása és detektálása igen hatékonynak bizonyult a koincidencia mérésekben. A módszer elvi alapjait Baer és munkatársai dolgozták ki [12], Spohr és munkatársai pedig két különböző geometriára végeztek számításokat [13]. Az analízis lényege abban áll, hogy a küszöb-elektronok gyenge elektromos erőter hatására igen jó hatásfokkal gyűjthetők össze. A kis térszög, amelyben az elektronokat összegyűjtjük, kizárja a kinetikus energiával rendelkező elektronokat. Kivételt csak azok képeznek, amelyek kezdeti sebességkomponense a detektor felé mutat. A térszög szerinti kiválasztáson alapuló ideális analizátor rajzát a 4. ábra mutatja. A pontszerű ionizációs forrásban keletkező elektronok gyorsulva mozognak a második apertúra irányába, amely meghatározza a kritikus $\underline{\gamma_{fc}}$ szöget. Csak azok az elektronok juthatnak az



4. ábra. Zérus kinetikus energiájú elektronok analízise

analizátoron keresztül a detektorra, amelyek a γ_{fc} szögbe esnek. Az analízátoron áteresztett elektronok \underline{F} hányada a következő kifejezéssel adható meg [12]:

$$\underline{F} = 1 - \left[1 - \left(\frac{E_g}{E_i} + 1 \right) \sin^2 \gamma_{fc} \right]^{1/2} \quad \begin{array}{l} E_i \geq E_g \operatorname{tg}^2 \gamma_{fc} \\ E_i \leq E_g \operatorname{tg}^2 \gamma_{fc} \end{array} \quad (3)$$

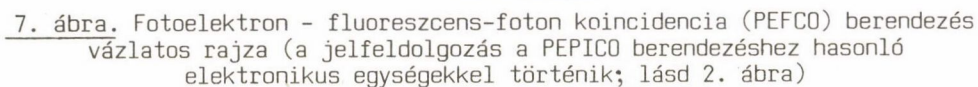
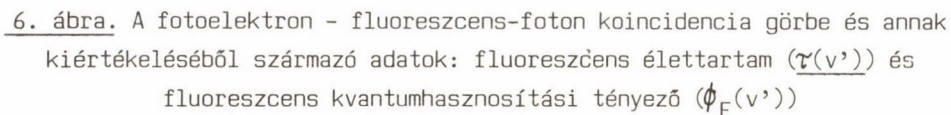
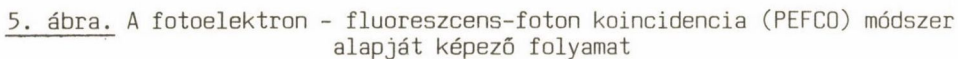
$F = 1$

ahol E_i az elektronok kezdeti energiája, E_g pedig az elektronok által a gyorsító térben nyert energia.

A 4. ábrán látható analizátorra $\gamma_{fc} = 0,5d/(l + 2a)$.

Fotoelektron - fluoreszcens-foton koincidencia (PEFCO)

A PEFCO módszerrel a fotoionizációt követő sugárzásos átmenetek vizsgálhatók oly módon, hogy a fotoelektronokat és az emittált fotonokat mérjük koincidenciában [14]. Fotonforrásként ebben az esetben is nemesgáz kisülési lámpák rezonancia vonalát (He(I), Ne(I)) vagy folytonos fényforrást használnak. A mérés alapját képező folyamatot az 5. ábra szemlélteti. Mivel az elektronok energiája ismert, a \tilde{J}_v állapotban képződött kationok belső energiája meghatározott. Az elektronok és fotonok közötti koincidencia detektálásával lehetőség nyílik arra, hogy megállapítsuk, vajon a molekulaion \tilde{J}_v állapota sugárzásos átmenet útján veszti-e el a fölös energiát, vagy sugárzás nélküli átmenetek révén fragmentálódik, esetleg izomerizálódik.



A koincidencia görbéből az emittáló species élettartama, $\tau(v')$, és a fluoreszcens kvantumhasznosítási tényező, $\phi_F(v')$, meghatározható (6. ábra).

A sugárzásos metastabilis ionállapot élettartamának meghatározásához ismerni kell az ionizáció időpillanata és az emittált foton megfigyelése között eltelt időt, amely a 7. ábrán szemléltetett berendezésben mérhető meg. A fotoelektronokat az ionizációs térrészből kis elektromos térrel húzzuk ki, majd az analizátorban energia szerint szétválasztjuk. Az emittált fotonokat lencserendszer segítségével fókuszáljuk egy fotoelektron-sokszorozó fotokatódjára. A fotoelektron- és elektron-sokszorozó által adott impulzusokat a PEPICO berendezéshez hasonlóan elektronikus úton kezelik. Az elektron és a fluoreszcens foton jel beérkezése között eltelt időt sokcsatornás analizátorral regisztrálják.

Itt is meg kell jegyezni, hogy a PEFCO módszer különböző gyakorlati megvalósításai közül a folytonos fényforrást alkalmazó és zérus kinetikus energiájú elektronok detektálásán alapuló módszer (Threshold Photoelectron Fluorescent Photon Coincidence: T-PEFCO) a rögzített energiájú fényforrással működő berendezésekkel szemben számos előnyös tulajdonsággal rendelkezik [15].

JEL - ZAJ (S/N)VISZONY

Fotoelektron-spektroszkópia

A fotoelektron-spektroszkópiái (UPS) mérések esetében az ionizáció során keletkező fotoelektronok kinetikus-energia spektrumát vesszük fel. A mérési adatok szempontjából az elektron-energia felbontás és a jelintenzitás közötti kapcsolat a lényeges szempont. A felbontás a jelintenzitás kárára növelhető és viszont. Az egy másodperc alatt detektált elektronok száma, S , meghatározza az adatgyűjtés ideje alatt, t , előálló jel-zaj (S/N) viszonyt.

A fotoelektron-spektroszkópiában, mint tipikusan egyparaméteres mérési módszerben, az ideális körülmények között elérhető maximális S/N arány:

$$(S/N)_{\max} = S^{1/2} t^{1/2} \quad (4)$$

Elméletileg tehát bármilyen felbontás és S/N arány biztosítható a mérés során, ha megfelelő adatgyűjtési idő áll rendelkezésre.

A (4) összefüggés természetesen ideális mérési körülményekre vonatkozik. Reális esetben viszont számolni kell korlátozó tényezőkkel. Az UPS be-
rendezés energia-analizátorának az a szerepe, hogy kiválassza a ΔE kineti-
kus-energia tartományba eső elektronokat. Az egy másodperc alatt képződő
összes N elektron közül csak egy töredék rendelkezik megfelelő energiával
és irányultsággal ahhoz, hogy az analizátoron keresztül eljusson a detek-
torhoz. A ΔE energia tartományba eső elektronoktól származó jel:

$$\underline{S} = \underline{N} g f_e \Delta E \text{ elektron s}^{-1}, \quad (5)$$

ahol g az N számú elektronoknak az a töredéke, amely a ΔE energia tarto-
mányba esik, f_e pedig az analizátor fókuszáló sajátságaira jellemző állandó,
amely 1270° -os elektrosztatikus és hasonló, elsőrendű fókuszáló tulaj-
donságokkal rendelkező analizátor esetén a következő összefüggéssel adható
meg:

$$\underline{f}_e = \frac{1}{2\pi E} \quad (6)$$

Kétparaméteres koincidencia mérések

A fotoelektron-fotoion koincidencia technika kétparaméteres mérőmód-
szer. Amint az előzők során láttuk, fotonforrásként vagy monokromatikus vá-
kuum-ultraibolya (VUV) sugárzást, vagy folytonos fotonforrást használnak és
monokromátorral választják ki a megfelelő hullámhosszat. Ennek az elrende-
zésnek az az előnye, hogy kis kinetikus energiájú elektronokra nézve az
energia analizátor kollektív hatásfoka sokkal jobb, mint nagy kinetikus
energia esetén.

Az ionizációs térrészben keletkező elektronok közül az analizátor ezek-
nek csak $f_e \Delta E$ részét engedi keresztül a vizsgált ionizációs folyamatnak
megfelelően. A detektorra jutó elektron előre jelzi a megfelelő ionnak az
ion-detektorhoz való érkezését.

Az ionok az ionizációs térrészből F konstans elektromos tér hatására
jutnak az ion-detektorra. A repülési idő az ion tömegétől függ. Mivel az
elektron repülési ideje elhanyagolható, a fotoelektron jel kielégítő pon-
tossággal meghatározza az ionizáció bekövetkezését. Ennélfogva kézenfekvő
lenne feltételezni, hogy az m tömegű ion repülési ideje pontosan kiszámít-
ható. Ezzel szemben azok az ionok, amelyek sebessége a kihúzó tér felé irá-

nyul, hamarabb érik el a detektort, mint az ellenkező irányultságú ionok. Ez utóbbi esetben az ionok először a kihúzó elektródával ellentétes irányban lassulva mozognak, míg sebességük zérusra csökken, és csak ezután gyorsulnak az ion-detektor felé. Ennek következtében a kezdeti E_k kinetikus energiával rendelkező m tömegű ion repülési ideje csak egy $\frac{E_k}{t_m}$ idő-intervallumra adható meg:

$$t_m = (2,9 \times 10^{-6}) \frac{(mE_k)}{F} \text{ sec.} \quad (7)$$

Ez, az ion repülési időben mutatkozó határozatlanság a módszer egyik korlátozó tényezője. Tekintsük például azt az esetet, amelynek során I számú ionizáció történik másodpercenként. A képződő fotoelektronoknak csak a $gf_e \Delta E$ hányada rendelkezik megfelelő energiával és irányultsággal ahhoz, hogy az analizátoron keresztülhaladva eljusson a detektorra. A megfelelő ionok repülési idejének mérését indító elektronok másodpercenkénti száma tehát $Igf_e \Delta E$. Ideális esetben minden egyes elektron detektálását a megfelelő ion érzékelése követné. A kiválasztott ionizációs folyamatban keletkező ionoknak viszont csak p_m hányada az m tömegű, ezért az ismert energiájú fotoelektronokkal koincidenenciában mért ionok száma:

$$S = (Igf_e \Delta E) p_m. \quad (8)$$

A helyzetet viszont bonyolítja az a tény, hogy az m tömegű ion detektálásának megfelelő minden t_m időegység alatt $I t_m$ ion érkezik véletlenszerűen a detektorra. Az ebből adódó hamis koincidenenciák adják a mérés háttér effektusát. Ez a hatás az adatgyűjtés t idejének növelésével csökkenthető. A vizsgált ionizációs folyamat során koincidenenciában keletkező m tömegű ionok optimális S/N arányát a következő összefüggés adja meg [16]:

$$(S/N)_{\max} = (gf_e \Delta E p_m^2 / t_m)^{1/2} t^{1/2}. \quad (9)$$

Az S/N arány tehát meghatározza a valódi koincidenenciák tényleges adatgyűjtési sebességét és egy S_{eff} tényleges jellel hozható kapcsolatba, amely csak igazi koincidenenciákat tartalmaz. Mivel a kiválasztott ionizációs folyamatban keletkező összes iont detektáljuk, a teljes adatgyűjtési sebesség az egyes ionok S_{eff} jelének összegzéséből adódik. Az (5) egyenlet felhasználásával

$$S_{\text{eff}} = \frac{N_{\text{eff}} g_e \Delta E}{\text{koincidencia}} \text{ sec}^{-1}, \quad (10)$$

ahol

$$N_{\text{eff}} = \sum_{\text{ion}} p_m^2 / t_m.$$

A másodpercenként bekövetkező effektív ionizációk N_{eff} száma az ionok kezdeti energiájától, az ionizációs térrész geometriai méreteitől és a kihúzó elektromos tér nagyságától függ. N_{eff} jellemző értéke 10^5 ionizáció sec^{-1} , ezzel szemben az egyparaméteres UPS méréseknél 10^8 ionizáció sec^{-1} . N_{eff} értéke az ionkihúzó feszültség emelésével növelhető, amelynek következtében t_m csökken. Ez a hatás azonban növeli a fotoelektronok energiaszórását, amely az energia-felbontás romlásával jár együtt. Az ionáram intenzitása tehát csak az elektron-energia felbontás kárára csökkenthető. Kiértékelésre alkalmas intenzitású jel összegyűjtéséhez szükséges idő mégis jelentős mértékben csökkenthető elektronikus úton. Ebben a vonatkozásban a többcsatornás elrendezésű detektorok és sokcsatornás energia-analizátorok használata érdemel említést.

A zérus és nem-zérus kinetikus energiájú elektronok detektálásán
alapuló koincidencia módszerek összehasonlítása

Elektron összegyűjtési hatások

A zérus kinetikus energiájú vagy küszöb-elektronok kollekciós hatásfoka általában 2-6 %, de gondos méretezéssel ez az érték 50 %-ig növelhető. Ezzel szemben a legtöbb diszperziós analizátor kevesebb mint 0,1 %-os hatásfokkal gyűjti össze az elektronokat. Ha tehát minden egyéb faktort azonosnak tekintünk, akkor az S/N arány 50-500-szor nagyobb a küszöb-elektronok detektálásán alapuló koincidencia módszer esetén. A jelintenzitást a (9) egyenlet alapján a g tag, azaz a ΔE energia-tartományba eső elektronok száma is befolyásolja. Ez a tényező a küszöb-elektronokra mindig optimális; értéke az ionizációs energiánál 1 és a fotonenergia növekedésével csökken. A nem-zérus kinetikus energiájú elektronokkal végzett koincidencia mérések esetén viszont g értéke minimális a vizsgált ionenergiák teljes tartományára. Az előzőkből világosan következik, hogy g legnagyobb értéke a lehető legkisebb fotonenergia alkalmazásával érhető el.

Teljes ion fluxus

A küszöb-elektronok detektálásán alapuló technika monokromatizált fénnyel forrás használatát tételezi fel. Ezért a teljes foton fluxus nagyságrendekkel kisebb, mint a He(I) fotonforrás esetén. Ez a hatás kiegyenlíti az elektron kollekciós hatásokban mutatkozó különbségeket, a koincidencia jel intenzitása tehát a kétféle kísérleti összeállítás esetén összemérhető. A valódi és hamis koincidenziák aránya azonban a küszöb-elektronokra épülő technika esetén körülbelül ezerszer nagyobb.

Vizsgálható ionállapotok

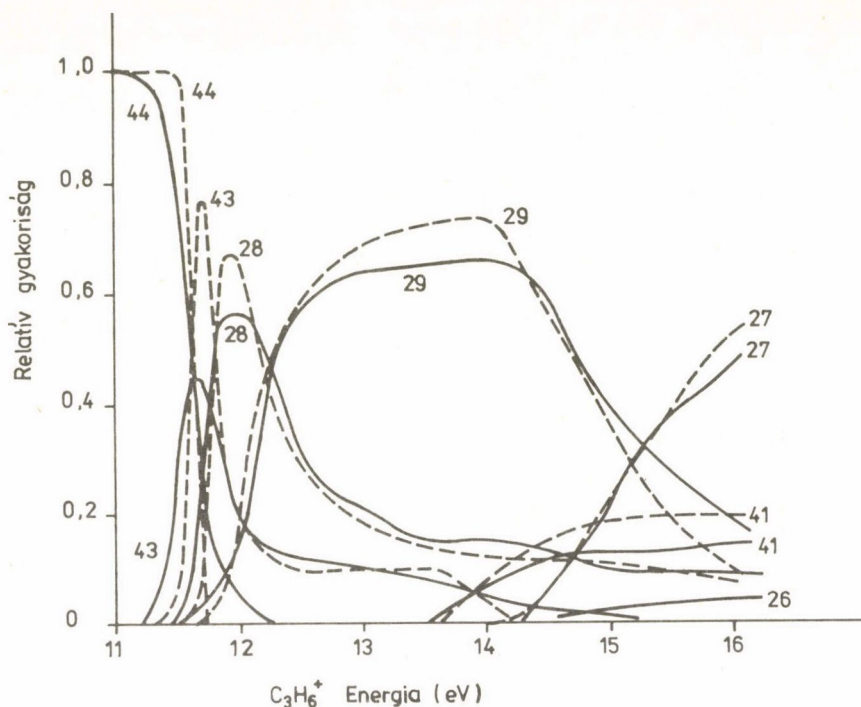
A PEPICO mérések jelentősége elsősorban abban van, hogy az ionok meghatározott belső energiájú állapotban állíthatók elő. A He(I) fotoionizáció során azok az egy-elektronos átmenetek valósulnak meg, amelyek Franck-Condon faktora kedvező. A T-PEPICO mérések során nemcsak a direkt ionizáció, hanem az autoionizációs folyamatokban keletkező ionállapotok is vizsgálhatók [15, 17].

ALKALMAZÁSOK

Letörési görbék

A letörési görbe a különböző reakciótermékeknek az összes ionáramra vonatkoztatott mennyiségét mutatja a molekulaion belső energiájának függvényében. A PEPICO módszerrel a letörési görbék közvetlenül megmérhetők, és így elkerülhetők azok a problémák, amelyek a fotoionizációs hozamgörbék elől, illetve az elektronütközéses hatásfokgörbék második deriváltjának előállításával járnak. A koincidencia technika ilyen mérésekre kiválóan alkalmas, mivel a fragmensionok relatív mennyiségének számításánál olyan befolyásoló tényezők, mint fotonintenzitás, elektronkollekciós hatások, a minta nyomása stb., kiesnek. A fragmensek tömegkülönbségéből és kinetikus energiájából adódó diszkriminációs hatás kicsi, és általában nem tekintik komoly hibaforrásnak. Foton- vagy elektronütközéses adatokból deriválással nyert görbék esetén viszont az autoionizáció hatása nem küszöbölhető ki.

A letörési görbék analízisével eldönthető, hogy az ionos unimolekulás folyamatok összhangba hozhatók-e az RRKM/QET elmélet alapfeltevéseivel. Az eddig vizsgált szénhidrogének letörési görbéi nem mutatnak eltérést a statisztikus elmélettől. Ennek egyik jól ismert példáját, a propán letörési



8. ábra. A propán letörési görbéi PEPICO (folytonos vonallal kihúzott görbék; B r e h m és mtsai [18]) és T-PEPICO (szaggatott vonallal kihúzott görbék; S t o c k b a u e r és I n g h r a m [19]) módszer alapján

görbéit szemlélteti a 8. ábra, amelyet He(I) rezonancia forrással [18] és folytonos fényforrással [19] működő koincidencia berendezésben (T-PEPICO) vettek fel.

Számos olyan eset is ismeretes azonban, amikor jelentős eltérés mutatkozik az RRKM/QET elmélet alapján várt fragmentációs viselkedéstől. Ennek egyik jellemző példája a C_2F_6 ionok unimolekulás bomlása [20, 21]. A C_2F_6 fotoelektron-spektruma három sávot tartalmaz, melyek maximuma 14,5; 16,1 és 17,6 eV-nál van. Ebben az energiatartományban a következő három töredékion jelenik meg a fotoionizációs tömegspektrumban: CF_3^+ , $C_2F_5^+$ és CF^+ . Molekula-ion sem az elektron-, sem a fotonütközéses tömegspektrumban nem található. Az első fotoelektron sávnak megfelelő ionállapotból csak a CF_3^+ ion képződik, a másik két fragmens keletkezése energetikai okokból nem lehetséges. A második sávnak megfelelő ionizációs energia a $C_2F_5^+$ megjelenési energiáját meghaladja, ennek következtében a $C_2F_5^+$ ion gyakorisága (97 %) sokszorosan meghaladja a CF_3^+ relatív mennyiségét (3 %). Az ionizáló energiát tovább nö-

velve azt várnánk, hogy a CF_3^+ relatív mennyisége tovább csökken. A PEPICO vizsgálatok ezzel szemben azt mutatják, hogy 17,5 eV felett a CF_3^+ ion gyakorisága ismét megnő, és 18,4 eV felett kizárólag ez az ion képződik. Az ilyen fragmentációs viselkedés nem magyarázható a statisztikus elmélet alapján, és rávilágít annak korlátozott érvényességére.

A többatomos molekulák ionos fragmentációs mechanizmusára vonatkozó vizsgálatokról igen jó áttekintést ad El and összefoglaló munkája [22].

A letörési diagramok nemcsak abban a vonatkozásban hasznosak, hogy segítségükkel következtetni lehet a többatomos ionok disszociációjának statisztikus vagy nem-statisztikus jellegére, hanem a megjelenési energiák igen pontos meghatározására alkalmasak [23]. A koincidencia mérések során ugyanis a fragmentum megjelenése sokkal jobban definiált, mint a fotoionizációs hatásfokgörbék esetén.

Ionok kinetikus energiájának meghatározása

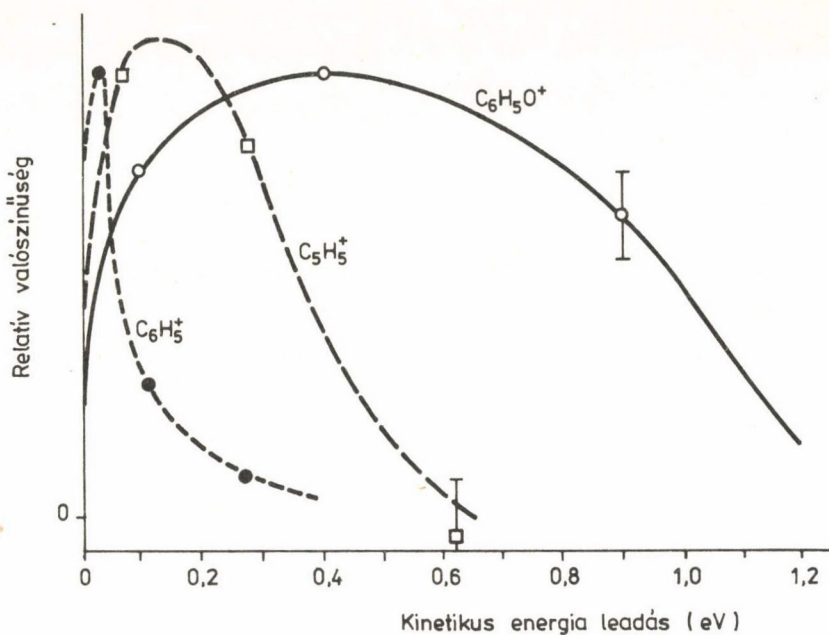
A fragmentumok TOF csúcsának kiszélesedése a molekulaion termikus eredetű kinetikus energiájával, műszer-hatásokkal és a disszociáció során felszabaduló kinetikus energiával hozható kapcsolatba. Kéttatomos ionok disszociációja esetén egyetlen meghatározott kinetikus energia érték jellemzi a folyamatot. Többatomos ionok disszociációja során a felszabaduló energia széteszik a translációs, rezgési és forgási szabadsági fokok között. A fragmentum kinetikus energiája ezért egy eloszlással jellemezhető (Kinetic energy release distribution: KERD). Feltételezve azt az általánosan elfogadott nézetet, hogy a fragmentáció nem jár együtt a forgási állapotok gerjesztésével, a fragmentumok összes kinetikus energiája az alábbiak szerint számítható. Tételezzük fel, hogy egy molekula i -edik szintjének ionizációját olyan fragmentáció követi, amelyben m_i tömegű ionos és m_n tömegű semleges töredék keletkezik. Ha IE_i a kérdéses szint ionizációs energiája és AE a folyamat küszöb-energiája, akkor a fragmentumok E_i és E_n kinetikus energiájának összege:

$$E_i + E_n = IE_i - AE - E_{\text{rezg}}. \quad (11)$$

Az impulzusmegmaradás értelmében

$$E_i m_i = E_n m_n, \quad (12)$$

következésképp



9. ábra. A nitrobenzol ionos unimolekulás bomlásakor keletkező $C_6H_5O^+$, $C_5H_5^+$ és $C_6H_5^+$ fragmensek kinetikus energia eloszlása (P á n c z é l és B a e r [25])

$$\underline{E}_i = (\underline{IE}_i - \underline{AE} - \underline{E}_{\text{rezg}}) \frac{\underline{m}_n}{\underline{m}_i + \underline{m}_n} \quad (13)$$

A kinetikus energia nagyobb részét tehát a kisebb tömegű fragmens viszi el. Az ionos fragmens tömege sok esetben nagyobb, mint a semlegesé, ilyenkor \underline{E}_i viszonylag nagyobb pontatlansággal határozható csak meg.

A KERD kísérleti adatokból történő meghatározására többféle módszert dolgoztak ki. Mintz és Baer eljárása diszkrét lépésekben elvégzett dekonvolúción alapul [24]. A kísérleti TOF eloszlást véges számú, egyedi kinetikus energia leadások szuperpozíciójával közelítik. A 9. ábra a nitrobenzol fragmentációja során kinetikus energiafelesleggel képződő fragmensek KERD függvényeit szemlélteti, amelyeket a kísérleti TOF eloszlásból az előbb vázolt módszerrel határoztak meg [25].

A fragmens kinetikus energia analízisének van egy sokkal egyszerűbb módja. Ebben az esetben egyetlen paramétert, a TOF eloszlás szélességét hozzák kapcsolatba a disszociáció során felszabaduló átlagos kinetikus energiával ($\langle \underline{E}_t \rangle$). Azonban ez az összefüggés is a KERD függvényre vonat-

kozó feltételezésen alapul. Stockbauer például Maxwell-féle KERD függvényt tételezett fel az acetone molekulaionból metil-vesztéssel keletkező fragmentum átlagos kinetikus energiájának meghatározásánál [26]. Mintz és Baer viszont ugyanerre az esetre azt találták, hogy a KERD exponenciális függvényekkel jobban közelíthető [27].

A disszociáció során felszabaduló átlagos kinetikus energia a QET elmélet alapján kiszámítható [28]; így a kísérleti és számított értékek összevetése szintén lehetőséget ad a statisztikus elmélet érvényességének ellenőrzésére.

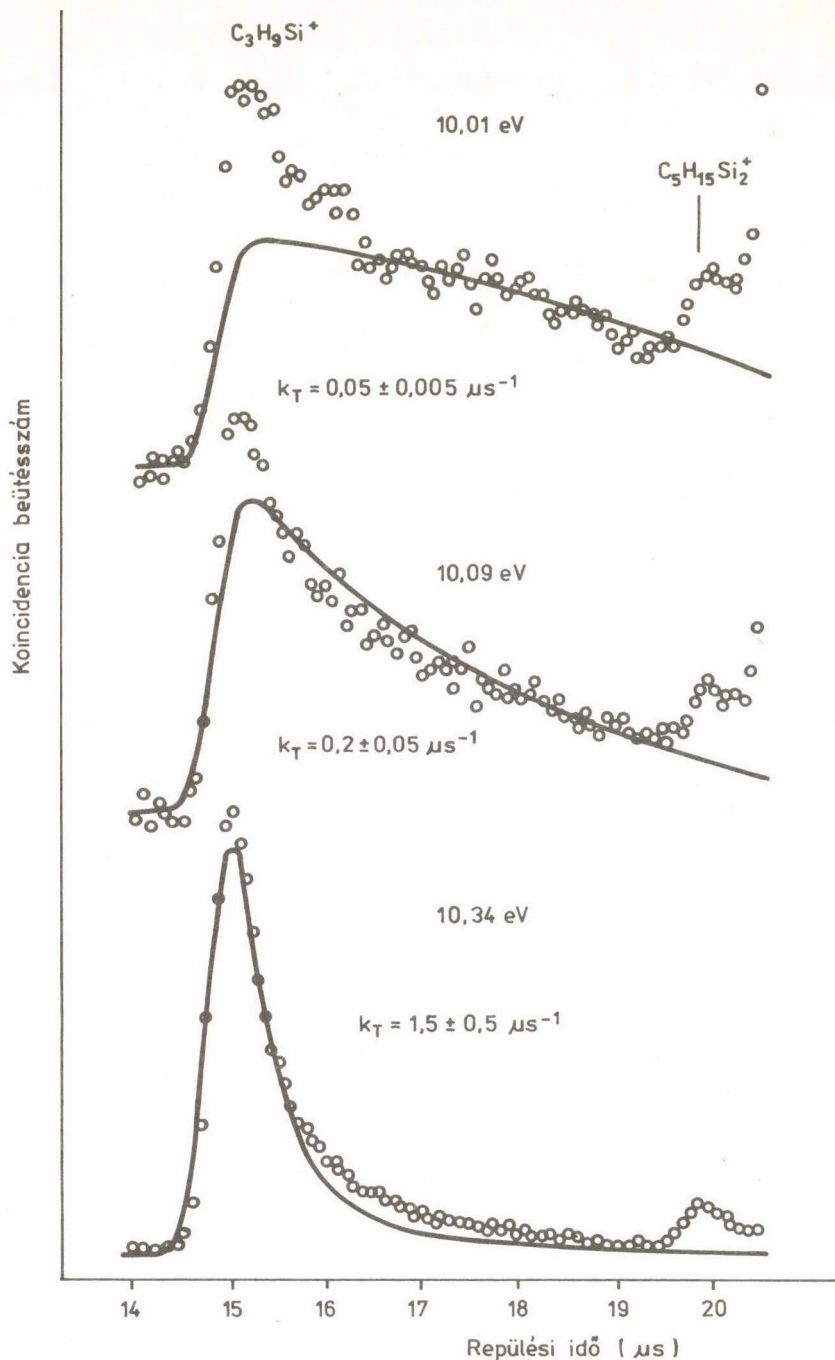
Metastabilis ionok vizsgálata

Disszociáció

A főlős gerjesztési energiával rendelkező metastabilis ionok relaxációjának egyik lehetséges útja a disszociáció. Kezdetben a főlős energia elektron-gerjesztési energia formájában van jelen, amely átalakul az ion alapállapotának rezgési energiájává. A rezgési energia statisztikus eloszlásával a QET által feltételezett állapot valósul meg. Ha egy belső szabadsági fokon a kötődisszociációs energiát meghaladó érték halmozódik fel, akkor fragmentáció következik be. A metastabilis ionok élettartamának mérése az unimolekulás folyamatok sebességi állandójának pontos meghatározását teszi lehetővé.

A viszonylag hosszú élettartamú metastabilis ionok a T-PEPICO berendezésben a gyorsító térszakaszban bomlanak el és aszimmetrikus TOF eloszlást eredményeznek. A különböző eloszlások az ionok tömege, a gyorsító erőter és a műszer geometriai paramétereinek ismeretében kiszámíthatók. Az egyetlen változtatható mennyiség az ion közepes élettartama. A mért és számított TOF eloszlások összehasonlításával az adott belső energiájú ionok élettartama, azaz az ion lebomlásának bruttó sebességi állandója meghatározható (k_T). Ha különböző fragmentációs termékek ugyanabból a prekursorból keletkeznek, akkor az egyedi reakciók sebességi állandója kiszámítható úgy, hogy az egyes TOF csúcsok alatti területek arányát az egyedi sebességi állandók arányával vesszük egyenlőnek [29, 30].

A meghatározott belső energiájú ionok disszociációjának sebességi állandóit számos vegyület esetében meghatározták; erről igen alapos áttekintést ad Baer munkája [11]. A 10. ábra adott belső energiájú hexametildiszilán molekulaionból keletkező $C_3H_9Si^+$ és $C_{15}H_{15}Si_2^+$ ionok TOF eloszlását szemlélteti három különböző fotonenergiánál a metastabilis energia-tartományban [31].



10. ábra. A $C_3H_9Si^+$ ($m/z = 73$) és $C_5H_{15}Si_2^+$ ($m/z = 131$) ionok repülési idő (TOF) spektruma három különböző fotonenergiánál a metastabilis energia tartományban (Szepes és Baer [31])

A TOF eloszlások több esetben nem-exponenciális bomlásra utalnak, amely az unimolekulás folyamat összetett mechanizmusára enged következtetni. A $C_2H_5Cl^+$ -ből történő HCl vesztes sebességi állandója például két exponenciális bomlási állandó összegeként írható le [32]. A reakciót Tsai és munkatársai úgy értelmezték, hogy a fotoionizáció során két, egymással kapcsolatban nem levő elektronállapot valósul meg, és ez eredményezi a kétkomponensű bomlási görbét.

Az ion-élettartamra vonatkozó mérésekből az az általános következtetés vonható le, hogy a statisztikus elmélet ugyan alkalmas a kísérleti adatokkal egyező sebességi állandók számítására, ugyanakkor viszont nem lehetséges a reakciók sebességi állandóját előre kiszámítani. Az ok nem az elmélet hiányosságaiban, hanem abban a tényben keresendő, hogy az ionos disszociációs folyamatok sokszor igen bonyolult reakciólépésekben mennek végbe, amelyek ismerete elengedhetetlen az egzakt számítások elvégzéséhez.

Fluoreszcencia

A metastabilis molekulaionok fluoreszcencia, vagyis sugárzásos átmene-
tek útján is leadhatják fölös energiájukat. Amennyiben nincsenek egyéb,
párhuzamosan végbemenő relaxációs folyamatok, akkor a metastabilis állapot-
ban képződő ion-populáció exponenciális csökkenés szerint alakul át alapál-
lapotú ionná. Ennek a dezaktivációs folyamatnak jellemző időállandója van,
amelyet fluoreszcens élettartamnak nevezünk ($\tau(i)$).

A PEFCO mérésekhez vezető első lépés, az ionok emissziós spektroszkópiá-
jának kialakulása a 70-es évek második felére tehető. Ettől kezdve, főleg
Maier és munkatársai tevékenysége révén, számos nyílthéjú, többatomos,
szerves kation vizsgálatát végezték el [33].

A fotoelektron - foton koincidencia technikával meghatározott belső
energiájú molekulaionok vizsgálhatók és ezáltal az emittáló ionállapot azo-
nosítható. A kísérleti adatokból az ion i -edik állapotának élettartama
($\tau(i)$) és a fluoreszcens kvantumhasznosítási tényező ($\phi_F(i)$) meghatározha-
tó. Ezek az adatok lehetővé teszik, hogy a sugárzásos ($k_r(i)$) és nem-sugár-
zó ($k_{nr}(i)$) átmenetek sebességi állandójának számítását az alábbi összefüg-
gések alapján:

$$k_r(i) = \frac{\phi_F(i)}{\tau(i)} \quad (14)$$

1. táblázat

Az $1,3,5\text{-C}_6\text{F}_3\text{H}_3$ kation fluoreszcens kvantumhasznosítási tényezője ϕ_F , élettartama τ , sugárzásos k_r és sugárzás nélküli k_{nr} átmeneteinek sebességi állandója különböző energiánál (D u j a r d i n és L e a c h [7])

Fotonenergia (eV)	ϕ_F	τ (ns)	$k_r = (\phi_F/\tau)$ (10^6xs^{-1})	$k_{nr} = (1-\phi_F)/\tau$ (10^6xs^{-1})
12,35	$0,99 \pm 0,10$	$54,9 \pm 2,2$	18 ± 2	1
12,53	$0,94 \pm 0,10$	$54,0 \pm 1,5$	17 ± 2	1
12,67	... ^a	$60,5 \pm 3$	$(16,5 \pm 1,0)^b$...
12,92	... ^a	$55,2 \pm 3$	$(18 \pm 1,0)^b$...
13,00	$0,94 \pm 0,10$	$60,2 \pm 3$	16 ± 2	1
13,20	$0,79 \pm 0,08$	$46,7 \pm 1,8$	17 ± 2	$5 \pm 1,5$
13,46	$0,27 \pm 0,05$	$36,5 \pm 0,7$	7 ± 1	20 ± 2
13,67	... ^a	$15,6 \pm 0,5$
13,80	$0,041 \pm 0,008$	$5,3^{+1}_{-2}$	8^{+7}_{-3}	180^{+100}_{-30}
14,00	$0,015 \pm 0,003$	$4,4^{+1}_{-3}$	3^{+10}_{-1}	220^{+480}_{-40}
14,17	Nincs koincidencia			

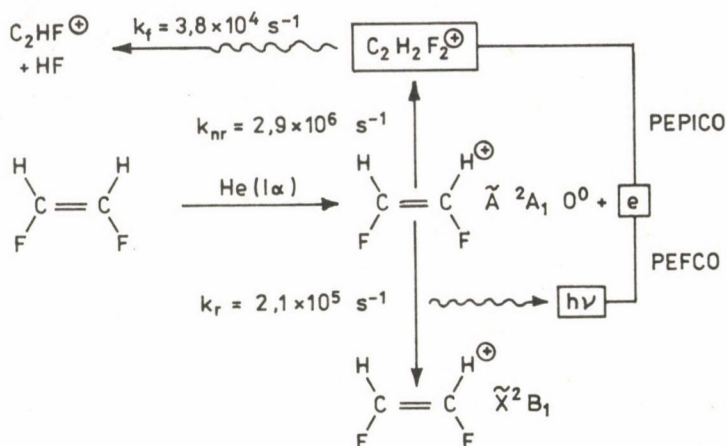
^a Nem mért.

^b $\phi_F = 1$ feltételezésével.

$$k_{nr}(i) = [1 - \phi_F(i)]/\tau(i). \quad (15)$$

D u j a r d i n és munkatársa például az $1,3,5\text{-C}_6\text{F}_3\text{H}_3^+$ és a C_6F_6^+ ionok meghatározott energiájú állapotaira határozták meg a sugárzásos és sugárzásmentes relaxációs folyamatok sebességi állandóját [7]. Az 1. táblázat az $1,3,5\text{-C}_6\text{F}_3\text{H}_3^+$ ionra vonatkozó adatokat szemlélteti.

A cisz-1,2-difluoro-etilén az ionizációt követően nemcsak fotonemisszió révén dezaktiválódik, hanem fragmentálódik is. Az energiavesztési folyamatok összképét a PEPICO [34], PEFCO [35] és emissziós spektroszkópiái



11. ábra. Az $\tilde{A}^2A_1 0^0$ állapotú cisz-1,2-difluoro-etilén sugárzásos és sugárzás nélküli relaxációs folyamatai (M a i e r és mtsai [33])

adatok [36] alapján lehet felvázolni (11. ábra). Az $\tilde{A}^2A_1 0^0$ szintről (első gerjesztett ionállapot rezgési alapállapotban) történő sugárzásos és sugárzás nélküli átmenetek sebességi állandói az előbb vázolt módon meghatározhatók. A fragmentációs folyamat sebességi állandója szintén meghatározható kísérleti úton. Az adatokból látható, hogy k_{nr} értéke két nagyságrenddel nagyobb, mint k_f (a fragmentáció sebességi állandója), tehát a vibrációs gerjesztett $\text{C}_2\text{H}_2\text{F}_2^+$ molekulaionnak megfelelő idő áll rendelkezésre, hogy a HF kilépéséhez szükséges kritikus konfigurációt felvegye.

KÖVETKEZTETÉSEK ÉS A FEJLŐDÉS VÁRHATÓ IRÁNYAI

Ebben a közleményben a fotoelektron - fotoion, valamint a fotoelektron - fluoreszcens-foton koinkidencia módszereket ismertettük. A kísérleti adatokból nyerhető információt a következőkben foglaljuk össze.

Fotoelektron - fotoion koinkidencia

- Letörési görbék
- Kinetikus energia leadás a disszociáció során (fragmensek kinetikus-energia-eloszlása)
- Metastabilis ionok élettartama - az ionos unimolekulás folyamatok sebes-

ségi állandója

- A fragmensek megjelenési energiájának igen pontos meghatározása (termokémiai adatok)

Fotoelektron - fluoreszcens-foton koincidencia

- Ionok fluoreszcens állapotának élettartama
- Fluoreszcens kvantumhasznosítási tényező
- Sugárzásos és sugárzás nélküli átmenetek sebességi állandója

Nem szükséges külön hangsúlyozni, hogy mindezek az ismeretek a kémiai rendszerek egzakt vizsgálata szempontjából alapvető fontosságúak. A bonyolult berendezések és a hosszú adatgyűjtési idő miatt azonban nem várható, hogy a koincidencia módszer a kémiai kutatásban rutinszerű alkalmazást nyer. Ez persze nem jelenti azt, hogy a koincidencia módszerek mentesek lennének az általános technikai fejlődés hatásai alól. Várható, hogy ezen a területen is egyre szélesebb körű alkalmazást nyer az impulzus üzemmódú szinkrotron sugárzás és hangolható lézerek alkalmazása. Ezt igazolni látszanak Du Jardin és munkatársainak már idézett közleményei [7, 15], akik energiaforrásként szinkrotron sugárzást alkalmazva a zérus kinetikus energiájú elektronokra, igen jó kollekciós hatásfokot és energia-felbontást értek el.

A PIPECO technika egy további fejlesztési lehetősége az impulzus-lézerek alkalmazásával kapcsolatos oly módon, hogy a fotoionizáció során alapállapotban képződő ionok további fotodisszociációra készíthetők. A kísérletben a fotoelektron adja a lézer indító feltételét, ezáltal az ion helye egy adott időpillanatban jól meghatározható. Ily módon csökkenthető azoknak a nem hatékony lézer impulzusoknak a száma, amelyek a kis anyagsűrűségű rendszerek lézeres gerjesztését általában jellemzik. Ezzel a kísérleti összeállításal az ionok állapot szerinti szétválasztása igen jó felbontással megvalósítható nagy elektromos térben, következésképp a fragmentációs élettartamok 10^{-9} sec-os időskálán tanulmányozhatók. Ezzel együtt a disszociáció során felszabaduló kinetikus energia felbontása is nagyságrendekkel növelhető.

ÖSSZEFOGLALÁS

A kétparaméteres koincidencia módszerek közül a fotoelektron-fotoion (PEPICO) és a fotoelektron - fluoreszcens-foton (PEFCO) technikát ismertetjük. A módszerek alapját képező relaxációs folyamatok áttekintése után a kísérleti berendezést, a kísérleti adatok jellegét és a jel-zaj viszonyt tárgyaljuk. Az alkalmazások közül a többatomos molekulaionok letörési görbéit, a fragmensek kinetikus energia eloszlását és a metastabilis ionok vizsgálatát mutatjuk be. A módszerek hatékonyságát néhány jellemző példával szemléltetjük.

SUMMARY

Two-parameter coincidence experiments focussed on Photoelectron Photoion (PEPICO) and Photoelectron Fluorescent Photon (PEFCO) Coincidence are discussed. An overview of some of the fates of excited molecular ions is given. Basic experimental apparatus, principal features of experimental data and signal limitations are shown. Applications to polyatomics as breakdown diagrams, kinetic energy released distribution and metastable ion studies are reported. The efficiency of coincidence methods is illustrated by selected examples.

IRODALOM

1. W. Forst: "Theory of Unimolecular Reactions", Academic Press, New York (1973).
2. J. H. D. Eland: in "Electron Spectroscopy", C. R. Brundle and A. D. Baker, Ed., Academic Press, London and New York, Vol. 3. (1979), pp. 244-55.
3. O. K. Rice, H. C. Ramsperger: J. Am. Chem. Soc., 49 (1927) 1617.
4. L. S. Kassel: J. Phys. Chem., 32 (1928) 225.
5. R. A. Marcus, O. K. Rice: J. Phys. Colloid Chem., 55 (1951) 894.
6. H. B. Rosenstock, M. B. Wallenstein, A. L. Wahrhaftig, H. Eyring: Proc. Natl. Acad. Sci. USA, 38 (1952) 667.
7. G. Du Jardin, S. Leach: J. Chem. Phys., 79 (1983) 658.
8. J. H. D. Eland: "Photoelectron Spectroscopy", Butterworths, London (1974).
9. R. G. Cooks, J. H. Beynon, R. M. Caprioli, G. R. Lester: "Metastable Ions", Elsevier Scientific Publishing Company, Amsterdam, London, New York (1973).
10. B. Brehm, E. von Puttkamer: Z. Naturforsch., Teil A, 22 (1967) 8.
11. T. Baer: in "Gas Phase Ion Chemistry", M. T. Bowers, Ed., Academic Press, New York (1979), Chap. 5.
12. T. Baer, W. B. Peatman, E. W. Schlag: Chem. Phys. Lett., 4 (1969) 243.
13. R. Spohr, P. M. Guyon, W. A. Chupka, J. Berkowitz: J. Rev. Sci. Instrum., 42 (1971) 1872.

14. M. Bloch, D. W. Turner: Chem. Phys. Lett., 30 (1975) 344.
15. G. Dujardin, S. Leach, O. Dutuit, T. Govers, P. M. Guyon: J. Chem. Phys., 79 (1983) 644.
16. M. E. Gellender, A. D. Baker: Int. J. Mass Spectrom. Ion Phys., 17 (1975) 1.
17. P. T. Murray, T. Baer: Int. J. Mass Spectrom. Ion Phys., 29 (1979).
18. B. Brehm, J. H. D. Eland, R. Frey, H. Schulte: Int. J. Mass Spectrom. Ion Phys., 21 (1976) 373.
19. R. Stockbauer, M. G. Inghram: J. Chem. Phys.: 65 (1976) 4081.
20. I. G. Simm, C. J. Danby, J. H. D. Eland: Chem. Commun., 832 (1973).
21. I. G. Simm, C. J. Danby, J. H. D. Eland: Int. J. Mass Spectrom. Ion Phys., 14 (1974) 285.
22. J. H. D. Eland: in "Electron Spectroscopy", C. R. Brundle and A. D. Baker, Ed., Academic Press, London and New York, Vol. 3. (1979) Chap. 5.
23. T. Baer: in "Chemistry of Ions in the Gas Phase", Reidel Publishing Co., Holland (1983), NATO ASI.
24. D. M. Mintz, T. Baer: J. Chem. Phys., 65 (1976) 2407.
25. M. Pánczél, T. Baer: Int. J. Mass Spectrom. Ion Phys., 58 (1984) 43.
26. R. Stockbauer: Int. J. Mass Spectrom. Ion Phys., 25 (1977) 89.
27. D. M. Mintz, T. Baer: Int. J. Mass Spectrom. Ion Phys., 25 (1977) 39.
28. C. E. Klotz: J. Chem. Phys., 58 (1973) 5364.
29. J. J. Butler, T. Baer: J. Am. Chem. Soc., 102 (1980) 6764.
30. T. Baer, G. D. Willett, D. Smith, J. S. Phillips: J. Chem. Phys., 70 (1979) 6076.
31. L. Szepes, T. Baer: J. Am. Chem. Soc., 106 (1984) 273.
32. B. P. Tsai, A. S. Werner, T. Baer: J. Chem. Phys., 63 (1975) 4384.
33. J. P. Maier, O. Marthaler, L. Misev, F. Thommen: in "Molecular Ions", J. Berkowitz and K. Groeneveld, Ed., Plenum Press, New York and London (1983), pp. 125.
34. J.-P. Stadelman, J. Vogt: Int. J. Mass Spectrom. Ion Phys., 35 (1980) 83.
35. J. P. Maier, F. Thommen: J. C. S. Faraday II, 77 (1981) 845.
36. J. P. Maier, O. Marthaler, G. Bieri: Chem. Phys., 44 (1979) 131.

MOLEKULASZERKEZET ÉS KENŐKÉPESSÉG

BÖRZSÖNYI ISTVÁN

(Vegyiműveket Tervező Vállalat, Budapest)

Érkezett: 1984. június 28-án

BEVEZETÉS

A kenőolajok összetétele, valamint egyes szénhidrogéncsoportok szerkezete döntő módon befolyásolja a kenőolajok üzemi tulajdonságait. Minőségi kenőolajok gyártása céljából feltétlenül szükséges ismerni a különféle kenőolajpárlatok pontos vegyi összetételét, ismerni kell továbbá a különféle gyártási technológiákat mind elméleti, mind gyakorlati oldalról, valamint tudomásunk kell legyen mindazokról a feltételekről is, amelyeknek alá akarjuk vetni az olajat használat közben.

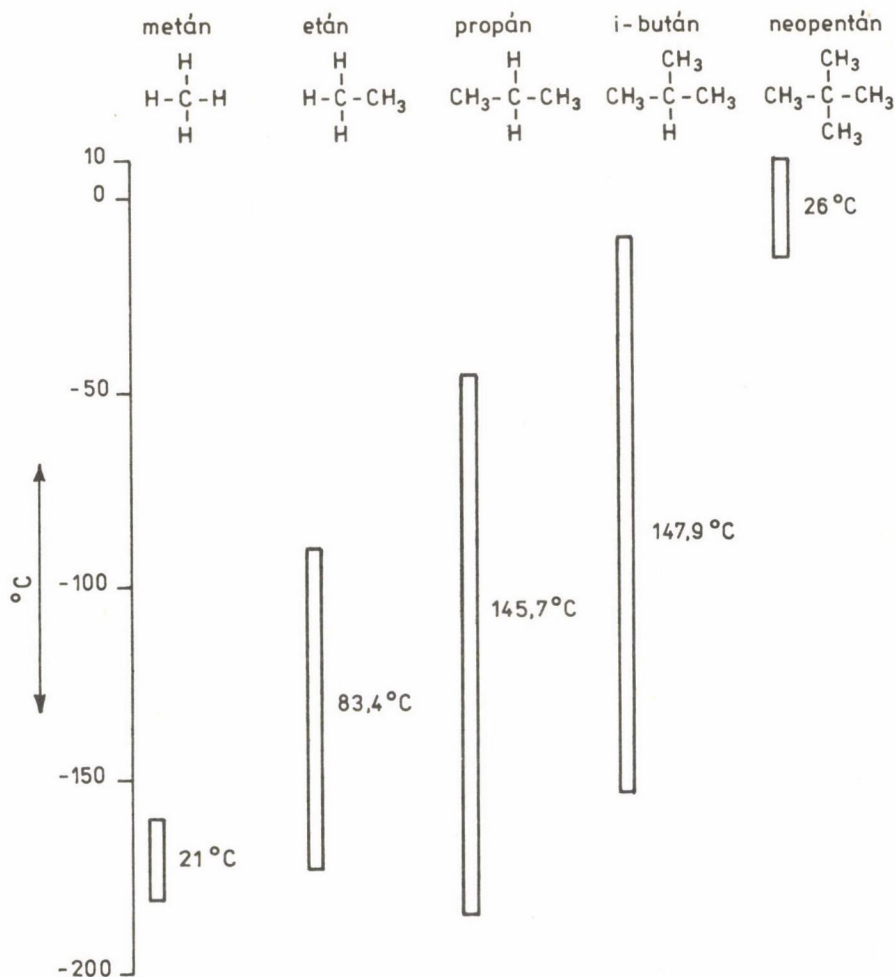
A kenőanyagok és kenési tulajdonságuk között sokoldalú összefüggés áll fenn. Ezek az összefüggések legalább olyan sokoldalúak, mint az a feladat, amit a kenőanyagokkal szemben támasztunk. A fő célunk bemutatni azt, hogy a kenőanyagok szerkezete milyen mértékben befolyásolja a kenési tulajdonságokat. Ezen cél elérése érdekében kiindulunk az egyszerű szénhidrogénekből – amit annál inkább is megtehetünk, mivel magának a kenőolajnak a molekulája is ilyen egyszerűbb egyedi tagokból tevődik össze –, és magyarázatot kívánunk adni az ún. "tulajdonsági határok" (a későbbiekben ez a fogalom mint hőmérséklet-határ szerepel) fogalmáról, amely határt a forráspont és dermedéspont közötti hőmérsékletintervallum képviseli. Vizsgáljuk továbbá a molekulák szimmetrikus és aszimmetrikus szerkezetét, amelyek jelentős befolyást gyakorolnak az anyagok kémiai tulajdonságaira.

Az így kialakított nézőpont szempontjából vizsgáljuk a szerkezet változását:

- oldalláncból történő felépítés,
- gyűrűzáródás és
- más metalloidekkel való felépítés esetén.

Magyarázatot igyekszünk adni az alifás és gyűrűs szénhidrogének tulajdonságairól, az oxigéntartalmú szerves vegyületek, ezek komplex termékeinek tulajdonságairól. A szerkezetváltozást összehasonlítjuk a kenési hatás változásaival.

Az előzőekben vázolt és alkalmazott módszer segítségével konzekvenciák vonhatók le az egyedi összetevők szerkezetéből a saját specifikus tulajdonságaikra, vagy megfordítva a tulajdonságokból a szerkezetre.



1. ábra. Szimmetrikus és aszimmetrikus molekulák hőmérséklet határai

1. A MOLEKULA SZIMMETRIÁJA ÉS ASZIMMETRIÁJA

Elsőnek célszerű a molekula szimmetriájának és aszimmetriájának vizsgálata, mivel az minden kenőanyagtípus számára alapvető jelentőségű.

Az 1. ábra egy olyan homológ sort mutat be, amelyet egy egyszerű szerves molekulából, a metánból kiindulva úgy kapunk meg, ha a metán egy-egy hidrogén atomját egy-egy metilcsoporttal helyettesítjük. Így jutunk el a metán, etán, propán, i-bután, neopentán stb. molekulákhoz. Így egy olyan modell alakul ki, amelynek fontosabb jellemző tulajdonságai: a forráspont, az olvadás-, illetve dermedéspont, valamint az anyag hőmérséklet határa, amelyet egy oldalról a forráspont, a másik oldalról a dermedéspont, illetve olvadáspont határol. A továbbiak szempontjából célszerű a hőmérséklet határ fogalmának alkalmazása, mivel azt minden esetben ugyanazon paraméterek (Q_p , D_p és F_p) határoznak meg (1. táblázat).

Ha vizsgáljuk az i-bután és neopentán közötti átmenetet, akkor az olvadáspont ugrásszerű változását tapasztaljuk. Az 1. ábrából látható, hogy a legszélesebb hőmérséklet határral az i-bután rendelkezik ($147,9^{\circ}\text{C}$), a neopentán pedig ennél jelentősen kisebbel (26°C). Látható az ábrából továbbá az is, hogy a két anyag molekulaszervezete teljesen különbözik egymástól, azaz:

- a metán és neopentán molekulaszervezete szimmetrikus,
- az i-bután viszont aszimmetrikus molekulaszervezettel rendelkezik.

Az etán és propán molekulaszervezete az előző két szélső eset közé esik, és ezért ezeket jelenleg nem vizsgáljuk közelebbről.

Az így levezetett példával egy olyan alapszabályt tudunk bemutatni, amely a szerves kémia összes molekulatípusára érvényes: Nevezetesen: egy azonos homológ sorba tartozó vegyületek közül azok, amelyek molekulaszervezete szimmetrikus magasabb olvadásponttal és szűkebb hőmérséklet határral, az aszimmetrikus molekulaszervezettel bírók pedig sokkal alacsonyabb olvadásponttal és szélesebb hőmérséklet határral rendelkeznek. Ezt az alapszabályt szemlélteti az 1. ábra.

Gyakorlati oldalról nézve az alapszabályt, azt jelenti, hogy ha egy kenőanyagtól alacsony olvadáspontot és széles hőmérséklet határt követelünk meg, úgy annak egy meghatározott aszimmetrikus molekulaszervezettel kell rendelkeznie.

Amennyiben a kenőanyaggal szemben nagy állandóságot, tartósságot követelünk meg, úgy annak szimmetrikusan felépített molekulákból kell állnia, vállalva azt a hátrányos tulajdonságot, hogy ezen anyagoknak - az alapsza-

1. táblázat

Paraffin szénhidrogének fizikai állandói

Megnevezés	Képlet	Olvadáspont °C	Forráspont °C	Sűrűség
Metán	CH ₄	-182,5	-161,7	0,0007
Etán	C ₂ H ₆	-172,0	- 88,6	0,0014
Propán	C ₃ H ₈	-187,1	- 42,2	0,0020
<u>n</u> -Bután	C ₄ H ₁₀	-135,0	- 0,5	0,5788
<u>n</u> -Pentán	C ₅ H ₁₂	-129,7	36,1	0,6264
<u>n</u> -Hexán	C ₆ H ₁₄	- 94,0	68,7	0,6594
<u>n</u> -Heptán	C ₇ H ₁₆	- 90,5	98,4	0,6837
<u>n</u> -Oktán	C ₈ H ₁₈	- 56,8	125,7	0,7028
<u>n</u> -Nonán	C ₉ H ₂₀	- 53,7	150,7	0,7179
<u>n</u> -Dekán	C ₁₀ H ₂₂	- 29,7	174,0	0,7298
<u>n</u> -Undekán	C ₁₁ H ₂₄	- 25,6	195,8	0,7404
<u>n</u> -Dodekán	C ₁₂ H ₂₆	- 9,6	216,3	0,7493
<u>n</u> -Tridekán	C ₁₃ H ₂₈	- 6,0	230,0	0,7568
<u>n</u> -Tetradekán	C ₁₄ H ₃₀	5,5	252,0	0,7636
<u>n</u> -Pentadekán	C ₁₅ H ₃₂	10,0	268,0	0,7688
<u>n</u> -Hexadekán	C ₁₆ H ₃₄	18,1	280,0	0,7749
<u>n</u> -Heptadekán	C ₁₇ H ₃₆	22,0	303,0	0,7767
<u>n</u> -Oktadekán	C ₁₈ H ₃₈	28,0	308,0	0,7767
<u>n</u> -Nonadekán	C ₁₉ H ₄₀	32,0	330,0	0,7776
<u>n</u> -Eikozán	C ₂₀ H ₄₂	36,5	205,0/ 15 mm	0,7777

bályból következően - magasabb az olvadáspontjuk és szűkebb a hőmérséklet-határ-
ruk. Ezt azonban bizonyos mértékig javítani lehet megfelelő adalékok alkal-
mazásával. Ezen extrém esetek határai között természetesen nagyszámú komp-
romisszumos lehetőség van, amelyeket különböző követelmények teljesítésére
alkalmazni tudunk.

Az eddigiek szemléltetik azt a tényt, hogy egy egyedi kenőanyag nem
lehet minden követelménynek megfelelő. Kiválasztásuk az előírt követelmé-
nyek alapján és a kenőanyagok főbb tulajdonságainak ismeretében történik.

2. SZÉNHIDROGÉNEK

Az alifás szénhidrogének ismétlődő kémiai szerkezete lehetővé teszi, hogy fizikai tulajdonságaikat nemcsak a nyomás és hőmérséklet, hanem még növekvő szénatomszám függvényében is tárgyaljuk, amint azt Cines [1], Gorin [2], Koefoed [3], Mescserjakov [4] stb. tették. Néhány fizikai tulajdonság, mint pl. a folyadék sűrűség és forráspont majdnem szabályosan változik a molekulasúly növekedésével. A szilárd állapottal kapcsolatos jellemzők, mint pl. az olvadáspont bizonyos fokú változást szenved attól függően, hogy a szénatomok száma a molekulában páros vagy páratlan, azaz a molekulaszervezet szimmetrikus vagy aszimmetrikus.

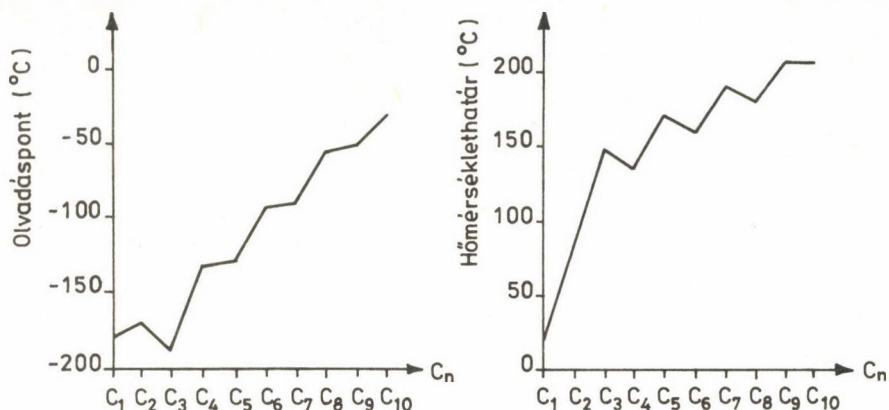
Az alifás láncban a szén-szén kötés szöge tetraéderes, mintegy 109° . Az intramolekuláris szén-szén távolság Bunn [5], Shaerer és Vand [6] munkái alapján mintegy $1,54 \text{ \AA}$. A kötések tulajdonságairól jelentős mennyiségű információt állított össze Lennard, Jones, Pople stb. [7-14].

Nagyszámú észlelő figyelte már meg a folyadékokban a molekula rendeződésre való általános hajlandóságát [15-20]. Kialakították a folyadékok természetével és viszkozitásával kapcsolatos elméleteket is a cseppfolyós halmazállapot pszeudo-kristályos viselkedésre alapozottan [21]. A javasolt koncepció az, hogy "fázisváltás" mehet végbe cseppfolyós halmazállapoton belül [22], arra is van javaslat, hogy a szilárd polimorfizmus összefüggésben van bizonyos privilégizált molekula alakzatokkal, amelyek a folyékony fázisban alakulnak ki [23].

A szénhidrogén láncsal foglalkozó kutatások eredményeiből vizsgálataink céljaira a következő főbb jellemzőbb tulajdonságokat tudjuk alkalmazni:

- forráspont,
- olvadáspont, illetve dermedéspont,
- hőmérsékletthatár,
- viszkozitás és viszkozitási index (V.I.),
- a szénhidrogén láncsal együtt növekvő ellenállóképesség az oxigénnel szemben, azaz a szénhidrogének oxidációs stabilitása.

Az előző minősítési tulajdonságokból az olvadáspont és a hőmérsékletthatár ugrásszerűen változik a szénhidrogén láncsal foglalkozó kutatási eredményekben ismertetettek alapján. Az olvadáspont a kristályrács energia, ez pedig a vegyület láncalkatának függvénye. Páros tagszámú láncban a láncvégi két metilcsoport a térben távol (transzoid alkat) a páratlan szénatomszámú láncban a térben közel helyezkedik el (ciszoid alkat). Páratlan szénatommal



2. ábra. Az olvadáspont és hőmérséklet-határ változása a szénatomszám függvényében

bíró szénhidrogén lánc (C_{2n+1}) mélyebb olvadásponttal rendelkezik, mint az azt követő páros szénhidrogén láncokkal rendelkezők. A forráspont a növekvő szénhidrogén láncsal együtt folyamatosan emelkedik, és ezért a hőmérséklet-határ mindkét esetben (C_{2n+1} , C_{2n+2}) gyakorlatilag azonos marad. Ez látható a 2. ábrán.

2.1. Láncelágazás

Az elágazó láncú szénhidrogénekéknél az intramolekuláris szén-szén távolság $1,53 \text{ \AA}^0$ [5, 6, 7]. Az elágazó láncú szénhidrogének a velük azonos szénatomszámú egyenes láncú szénhidrogénekkel szemben a következő előnyös, illetve hátrányos tulajdonságokkal rendelkeznek:

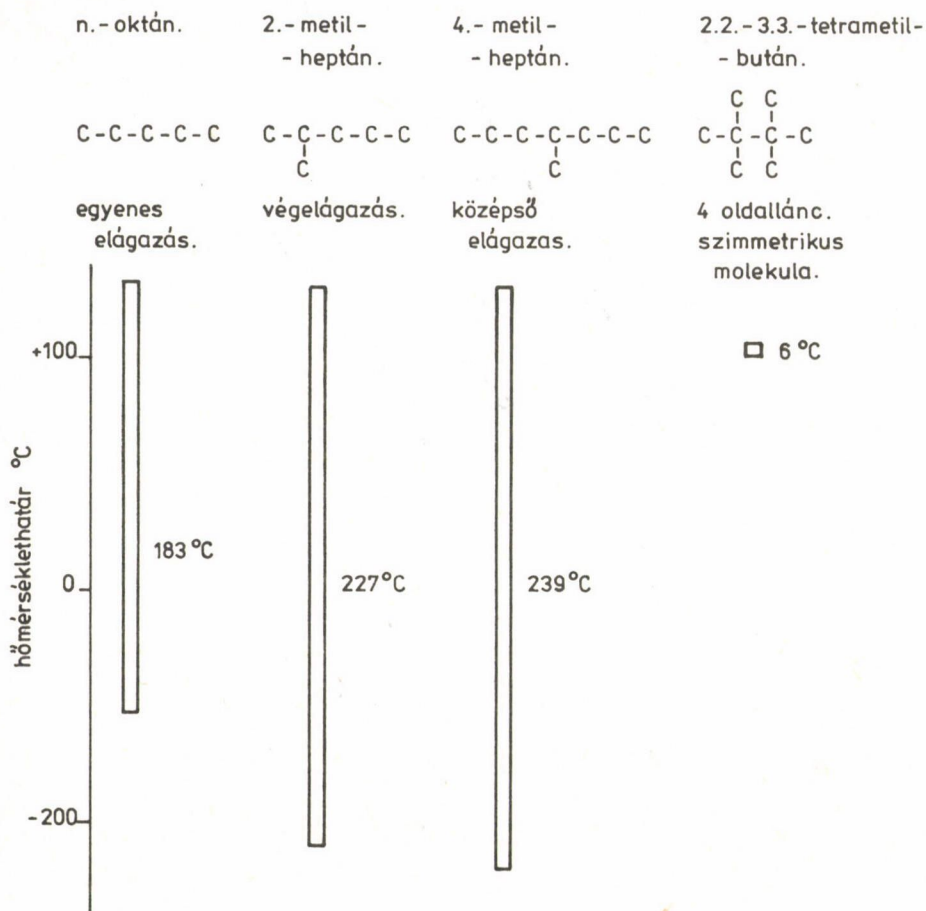
előnyök:

- növekszik a viszkozitás,
- csökken az olvadáspont,
- növekszik a hőmérséklet-határ, mivel az olvadáspont csökkenése erőteljesebb, mint a forráspont csökkenése;

hátrányok:

- csökken a forráspont,
- csökken a viszkozitási index,
- csökken a kenőolaj-molekula oxidációs stabilitása.

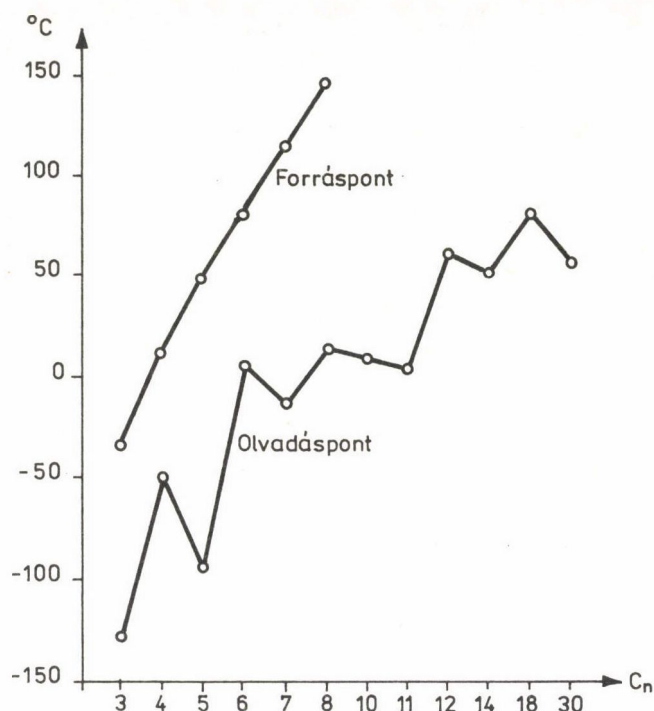
A középső láncelágazással bíró kenőanyagmolekulák esetében az olvadáspont csökkenése erősebb, mint a lánc végén levő elágazásos kenőanyagmoleku-



3. ábra. Láncelágazás helye és hatása

lák esetében (3. ábra). Több oldallánc ezt a hatást erősíti. Szimmetrikus molekulaszervezettel rendelkező kenőanyag esetében a hőmérséklet határ szűk (vö. 1. fejj.) (3. ábra). A hosszú oldalláncok általánosságban nem kívánatosak, mivel a hosszú oldallánc a láncelágazás hátrányos tulajdonságait erősíti.

Az olvadáspont csökkentése érdekében elegendő csak a rövid, metil-etil oldalláncok beépülése a szénhidrogén láncba.



4. ábra. Cikloparaffinok olvadás- és forráspontjának összefüggése a szénatomok számával

2.2. Gyűrűképződés

A szénhidrogénlánc gyűrűképződése elnyomja az egyszerű kötések körül kialakult rotációt [8, 9, 10, 11]. Egy merev szerkezettel bíró molekulát nagyobb átmérő-hossz viszsonnyal jellemezhetünk. A szerkezetben bekövetkező gyűrűképződés a következőket eredményezi:

- az összes fizikai tulajdonság értékének növekedését,
- a viszkozitási index (V.I.) csökkenését az egyenes szénláncú és a vele azonos szénatomszámú szénhidrogénhez viszonyítva,
- a hőmérséklet határ kisebb lesz, mivel az olvadáspont emelkedése erőteljesebb, mint a forrásponté.

Mint ismeretes, a gyűrűtípusoknak két fajtáját ismerjük:

- telített cikloalkánok vagy cikloparaffinok (naftének),
- telítetlen, aromás gyűrűtípusok.

Kenéstechnikai szempontból a cikloalkánok közül kettő:

- az 5 szénatomos (ciklopentán),

2. táblázat

Monociklo-alkánok fizikai állandói

Megnevezés	Képlet	Olvadáspont °C	Forráspont °C	Fajsúly	Égőshő kcal/mól
c-Propán	C_3H_6	-127	-32,9	0,720	505
c-Bután	C_4H_8	- 50	13,0	0,704	662
c-Pentán	C_5H_{10}	- 94	49,5	0,746	795
c-Hexán	C_6H_{12}	6,4	80,8	0,778	946
c-Heptán	C_7H_{14}	- 13	117,0	0,810	1106
c-Oktán	C_8H_{16}	14	147,0	0,830	-
c-Dekán	$C_{10}H_{20}$	10	20,1	0,858	1586
c-Undekán	$C_{11}H_{22}$	- 7,3	91/10 mm	0,859	-
c-Dodekán	$C_{12}H_{24}$	61	131/11 mm	0,861	-
c-Tetradekán	$C_{14}H_{28}$	53		0,863	-
c-Oktadekán	$C_{18}H_{36}$	72		0,853	-
c-Triakontán	$C_{30}H_{60}$	58		0,854	4680

- és a 6 szénatomos (ciklohexán) gyűrű tarthat számot érdeklődésre.

A 3 szénatomszámú ciklopropán és a 4 szénatomos ciklobután nem rendelkezik elegendő mértékű stabilitással.

Az aliciklusos szénhidrogének (cikloalkánok) olvadáspont és forráspont adatai a gyűrűt alkotó lánc (4. ábra) hosszúságával növekvő tendenciát mutatnak (2. és 3. táblázat). Forráspontjuk nagyobb, mint az azonos szénatomszámú alifás szénhidrogénéké. A 2. táblázatban figyelemreméltó a fajsúlyértékek oszlopa, mert az rávilágít a cikloparaffinok molekulanagysága és téralkata közötti összefüggésekre. Ezek a paraffinokkal ellentétben a moláris tömeggel nem monoton növekvő értékűek, hanem elérik a maximumot a C_{14} -nél, s utána csökkenő tendenciával a sorozat felső tagjainál elérik a rokon paraffin szénhidrogén értékét. A ciklopropán és részben a ciklobután bizonyos mértékű különállását a cikloparaffinok homológ sorozatának összes többi tagjától - kémiai viselkedés szempontjából - már régen megfigyelték, és Baeyer éppen erre építette feszültségelméletét. A kémiai tapasztalás azonban a feszültségelmélettel csupán a három-, négy- és ötagú telített gyűrűk tekintetében egyezik meg, a hattagú gyűrűn túl az elmélet már nem

3. táblázat

Fontosabb ciklohexán származékok és többgyűrűs aliciklikus vegyületek fizikai állandói

Megnevezés	Olvadáspont °C	Forráspont °C	Sűrűség
Metilciklohexán	-126	100	0,786
1,1-Dimetil- <u>c</u> -Hexán	-	119	0,786
<u>cisz</u> -1,2-Dimetil- <u>c</u> -Hexán	- 50,2	126/750 mm	0,796
<u>transz</u> -1,2-Dimetil- <u>c</u> -Hexán	- 90	124	0,776
<u>cisz</u> -1,3-Dimetil- <u>c</u> -Hexán	- 85	121	0,774
<u>transz</u> -1,3-Dimetil- <u>c</u> -Hexán	-	119	0,772
<u>cisz</u> -1,4-Dimetil- <u>c</u> -Hexán	- 86	120	0,767
<u>transz</u> -1,4-Dimetil- <u>c</u> -Hexán	-	119	0,764
<u>cisz</u> -p-Mentán	-	167-168,5	0,808
<u>transz</u> -p-Mentán	-	167-168,5	0,796
Karán	-	165	0,841
Pinán	-	167	0,856
Kamfán	159	-	-
<u>cisz</u> -Dekalin	- 43	194,6	0,898
<u>transz</u> -Dekalin	- 31,2	185,4	0,871
Perhidroantracén	93	128/11 mm	-

érvényes. A ciklohexán gyűrűt éppen olyan nehéz felhasítani, mint a ciklopentánt, és ez áll a homológ sorozat következő tagjaira is [24, 25].

A fizikai mérési adatok azt bizonyítják, hogy az öttagú és annál nagyobb gyűrű atomjai is a Baeyer-fogalmazástól eltérően feszültségmentesen helyezkednek el, tehát egymással tetraéderes szöget zárnak be. Ez csakis akkor lehetséges, ha az öttagú gyűrűvel kezdődően a gyűrűt alkotó szénatomok nem egy síkban vannak, azaz nem koplanárisak.

Az aszimmetrikus szénatom vizsgálatával kapcsolatosan meg kell még említeni a Cahn-Ingold-Prelog konvenciót. Ez a tetraavalens szénatom körül elhelyezkedő négy szubsztituens sorrendjét dönti el, s ezáltal módot nyújt egy általános, valamennyi vegyület aszimmetria centrumának egységes szemléltetése és leírására [24].

Újabb vizsgálatok bizonyították, hogy a cikloalkánok feszültsége három tényezőből származik:

- a már ismeretes Baeyer-feszültség, vagy a vegyértékszög deformációból eredő feszültség,
- a Pitzer-feszültség vagy torziós feszültség, a C-C kötések körüli rotáció révén a nyílt állásból való kifordulás folytán keletkező energiatöbblet [9, 11],
- a közvetlenül nem kapcsolódó atomok közötti Van der Waals kölcsönhatásból eredő feszültség.

A ciklopentán és a ciklohexán molekulaszervezete különbözik egymástól. Amíg a ciklopentán "gyűrű" lapos, az átmérő-hosszúság aránya csak kis mértékben változik, addig a ciklohexán egy merev három dimenziós szerkezet, nagyobb átmérő-hosszúság aránnyal. Ezért van az, hogy a viszkozitás növekedése és a viszkozitási index csökkenése a ciklopentán gyűrűszerkezetű anyagoknál sokkal csekélyebb mértékű, mint a ciklohexán gyűrűs vegyületek esetében az azonos szénatomszámú egyenes láncú szénhidrogénekhez viszonyítva.

A hőállóképességet vizsgálva a ciklopentán gyűrű sokkal hőállóbb, mint a ciklohexán gyűrű, ami a ciklopentán aszimmetrikus, s a ciklohexán szimmetrikus molekulaszervezetével magyarázható.

Az aromás benzolgyűrű a ciklohexán szerkezetétől abban különbözik, hogy a molekula laposabb, de még sokkal merevebb szerkezetű, mint a ciklohexané. Ebből következően a viszkozitás csökken, a viszkozitási index némileg növekszik, miközben a hőmérséklet határ változatlan marad. Az aromás szénhidrogének fontosabb fizikai tulajdonságait a 4. táblázat tartalmazza.

Az olajok fizikai-kémiai tulajdonságai, azaz viszkozitásuk, sűrűségük, oxidációs- és hőstabilitásuk tulajdonképpen bizonyos átlagértéket képviselnek, amely átlagérték az olaj egyes szénhidrogéncsoportjainak értékeiből tevődik össze.

Ha közelebbről megfigyeljük az aromás szénhidrogének alaptulajdonságait olyan olajokban, amelyekben a naftén és paraffin szénhidrogénekkel kombinálva találhatók, a következőket tapasztaljuk:

a) Viszkozitás: az aromás szénhidrogének viszkozitás, hőfok tulajdonságai a pozitív hőmérsékletek területén rosszabbak a paraffin szénhidrogénénél. A tulajdonságok rohamosan tovább romlanak főleg a három és több gyűrű esetén rövid oldalláncok jelenlétében, valamint az oldalláncok izostruktúrája következtében. Egy bakui kőolajból készített motorolaj viszkozitás-hőfok tulajdonságait az 5. táblázat tartalmazza. A nafténes és monociklusos

4. táblázat

Aromás szénhidrogének fizikai állandói

Megnevezés	Olvaspont °C	Forráspont °C	Sűrűség
Benzol	5,5	80,2	0,874
Toluol (metilbenzol)	-97,7	110,8	0,871 ¹⁵
<u>o</u> -Xilol (1,2-dimetilbenzol)	-29	143,9	0,881
<u>m</u> -Xilol (1,3-dimetilbenzol)	-54	138,8	0,868 ¹⁵
<u>p</u> -Xilol (1,4-dimetilbenzol)	13	135,5	0,861
Etilbenzol	-92,8	188,5	0,872 ¹⁵
Hemellitól (1,2,3-trimetilbenzol)	-	175,5	0,894 ¹⁹⁶
Pszeudokumul (1,2,4-trimetilbenzol)	-57,4	168,2	0,876
Mezitolén (1,3,5-trimetilbenzol)	57,5	164,5	0,876 ⁴
1,2-metiletilbenzol	-	164,8	0,884 ¹⁶
1,3-metiletilbenzol	-	161,5	0,869 ¹⁸
1,4-metiletilbenzol	-	162,5	0,869 ¹⁴
Prenitol (1,2,3,4-tetrametilbenzol)	-	203	0,904 ¹⁶
Izodurol (1,2,3,5-tetrametilbenzol)	-	197	0,896 ¹⁶
Durol (1,2,4,5-tetrametilbenzol)	79	195	0,838 ⁸¹
1,2-dietilbenzol	-	184	0,877 ¹⁶
1,3-dietilbenzol	-	181	0,863 ¹⁶
1,4-dietilbenzol	-35	182	0,868 ¹⁵
Kumul (izopropilbenzol)	-96	152,4	0,861
<u>p</u> -cimol (1-metil-4-izopropilbenzol)	-73,5	177,5	0,862
Pentametilbenzol	53	231	0,847 ¹⁰⁷
Hexametilbenzol	164	265	-
Indén	-2	181,2	0,991 ²⁵
Stirol	-30,6	145,2	0,906 ⁵
Stilbén, cisz	1	145 ¹³ mm	-
Stilbén, transz	124	306,7	0,970 ¹²⁵
Trifenilmetán	93,4	358-9 ⁷⁵⁴ mm	1,014 ⁹⁹
Difenil	70	254,9	0,992 ⁷³
Fluorén	115,6	293,5	1,203 ⁰
Naftalin	80,2	217,9	1,145
Tetralin	-31	206,7 ⁷⁶⁴ mm	0,973 ¹⁸

4. táblázat folytatása

Megnevezés	Olvadáspont °C	Forráspont °C	Sűrűség
α -metilnaftalin	-19	244,6	1,025 ¹⁴
β -metilnaftalin	35,6	241,2	0,994 ⁴⁰
Antracén	217	340-342	1,250 ²⁷
Fenantrén	99-100	340	1,179 ²⁵
Pirén	156	404	-
Krizén	255	448	-
Perilén	273	-	-
Koronen	429	-	-
3,4-benzpirén	176	-	-
β -metil-1,2-ciklopentanofenantrén	126-127	-	-
Bifenil C ₁₂ H ₁₀	69	255	-
Difenil-metán C ₁₃ H ₁₂	26	265	-
Trifenil-metán C ₁₉ H ₁₆	93	358	-
1,1-difenil-etán C ₁₄ H ₁₄	-21	272	-
1,2-difenil-etán C ₁₄ H ₁₄	52	284	-

5. táblázat

Bakui származású motorolaj aromás szénhidrogénjeinek viszkozitása

Viszkozitás	Aromás szénhidrogének		
	Monociklikus	Biciklikus	Triciklikus
$V_{100}^{\circ\text{C}}$ cSt	14,9	23,0	50,8
$V_{50}^{\circ\text{C}}$ cSt	93,7	191,0	1182,0
$V_{10}^{\circ\text{C}}$ Poise	166,0	1047,0	2900000,0
$V_{50}^{\circ}/V_{100}^{\circ}$	6,29	8,30	23,26

6. táblázat

Egyes szénhidrogének molekulaszervezete és
olvadáspontja közötti összefüggés

Szénhidrogén	Molekulaszervezet	Olvadáspont °C
<u>n</u> -Paraffin	$(C_{24}H_{50}) CH_3-(CH_2)_{22}-CH_3$	50,7
<u>i</u> -Paraffin	$(C_{24}H_{50}) CH_3-(CH_2)_3-\underset{\substack{ \\ C_4H_9}}{CH}-CH_2-(CH_2)_{13}-CH_3$	8,0
<u>i</u> -Paraffin	$(C_{24}H_{50}) CH_3-(CH_2)_7-\underset{\substack{ \\ H_7-C_3}}{CH}-\underset{\substack{ \\ C_3H_7}}{CH}-CH_2-(CH_2)_6-CH_3$	-60,0
<u>c</u> -Paraffin	$(C_{22}H_{41}) \begin{array}{c} CH_2 \\ \\ CH_2-CH-CH_2-(CH_2)_{14}-CH_3 \\ \quad \\ CH_2 \quad CH_2 \\ \quad / \\ CH_2 \end{array}$	32,5
<u>c</u> -Paraffin	$(C_{22}H_{41}) \begin{array}{c} CH_2 \quad CH_3 \\ \quad \\ CH_2-CH-C-CH_2-(CH_2)_{11}-CH_3 \\ \quad \quad \\ CH_2 \quad CH_2 \quad CH_3 \\ \quad / \\ CH_2 \end{array}$	-50,0
Aromás	$(C_{22}H_{38}) \begin{array}{c} CH \\ // \quad \\ CH \quad CH-CH_2-(CH_2)_{14}-CH_3 \\ \quad // \\ CH \quad CH \\ // \quad \\ CH \end{array}$	27,0
Aromás	$(C_{22}H_{38}) \begin{array}{c} CH \quad C_7H_{15} \quad CH_3 \\ // \quad \quad / \\ CH \quad CH-C-CH_2-CH \\ \quad \quad \\ CH \quad CH_2-CH-CH_3 \\ // \quad \quad \\ CH \quad CH_2 \quad CH_3 \end{array}$	-50,0

aromás vegyületeknél alacsony hőmérsékleten a strukturális viszkozitás is jelentkezik. A polikondenzált aromás szénhidrogének a nagy viszkozitási értékeik ellenére sem mutatnak strukturális viszkozitást.

7. táblázat

Aromás szénhidrogének oxidációs stabilitása
(150°C, 15 at. O₂, 3 óra)

Szerkezeti képlet	Gyűrűk száma	C-atomok száma a láncban	Öregítés után			
			Neutr. szám KOH mg	Savak s %	Fenol s %	Bitumenek s %
C ₆ H ₅ -C ₃ H ₇	1	3	0,7	0,9	1,6	3,0
C ₆ H ₅ -C ₉ H ₁₉	1	9	1,6	4,0	0,2	1,3
C ₆ H ₅ -C ₁₀ H ₂₁	1	10	2,2	4,4	nyom.	nyom.
Naftalin	2	-	0	0	-	0
Fenantrén	3	-	0,15	nyom.	-	10,8

b) Olvadáspont: az olvadáspontra és a felhasználhatóságra is döntő befolyással van a szénhidrogén molekula szerkezete, amint azt a 6. táblázat is bizonyítja. Alacsony olvadáspontúak az elágazó láncú szénhidrogének. A több oldallánccal bíró aromás szénhidrogének olvadáspontja elérheti a 100°C értéket is.

c) Oxidációs stabilitás: az olaj oxidációval szembeni állandósága molekuláris oxigén jelenlétében az olaj vegyi összetételétől, az egyes szénhidrogének szerkezetétől, valamint az olaj és az oxigén érintkeztetési módjától függ aszerint, hogy az oxigén az olaj nagyobb mennyiségén, vagy csak vékony rétegén áramlik át. A hőmérséklet, az idő, a fémek katalitikus hatása további faktorok, melyek döntően befolyásolják az oxidáció sebességét, valamint a nem kívánt termékek keletkezését.

Az aromás szénhidrogének növelik a jelenlevő naftén szénhidrogének oxidációval szembeni állandóságát. Ilyen vonatkozásban a biciklikus aromások hatásosabbak, mint a monociklikusok. A molekulasúlynak is nagy jelentősége van, ugyanis a maradékolajok biciklikus aromás vegyületei hatásosabbak, mint a desztillált olajok hasonló aromás vegyületei. A biciklikus aromás vegyületek igen jó inhibitoroknak bizonyulnak a naftének oxidációjára. Az újabb kutatások bizonyították, hogy a stabilizáló hatás nemcsak magukban az aromás vegyületekben rejlik, hanem az oxidációs termékeikben (fenolok, naftolok) is.

8. táblázat

Maradék olaj szénhidrogén csoportjainak termikus tulajdonságai

Szénhidrogén csoport	Mól-súly	Gyűrűk száma a molekulában	C %		Papok szerinti vizsg. 30 perc 250°C		
			Gyűrűben	Láncban	Elpárolgási %	Munkafrakció %	Lakkok %
Paraffinok-naftének	580	2,4	31	69	59	9	32
Paraffinok-naftének	546	3,0	40	60	65	10	25
Aromás szénhidrogén	485	1,1	18	82	63	10	27
Aromás szénhidrogén	491	1,9	29	71	52	32	16
Aromás szénhidrogén	485	3,0	43	57	46	53	1

A láncok hosszának, valamint a gyűrűk számának hatását az oxidációval szembeni stabilitásra a 7. táblázat mutatja. Az oldallánc hosszának növelésével nő az oxidáció közben keletkezett savanyú termékek mennyisége, és csökken a fenolok, illetve a bitumenek képződése.

Termikus tulajdonságok alatt olyan tulajdonságokat értünk, mint amelyeket a magas hőmérsékletnek kitett olaj mutat vékony rétegben fémfelületen, oxigén jelenlétében, mint pl. dugattyúgyűrűk zónájában.

A naftének és monociklikus vegyületek termikus tulajdonságai nem megfelelőek, amit a 8. táblázat lakk-képződés oszlopa is bizonyít. Minél hosszabb az oldallánc, annál kisebb a molekula stabilitása. A monoaromás vegyületeknél az előzőhöz hasonló lakk-képződést csak hosszabb láncoknál lehet tapasztalni, tehát ezek stabilitás szempontjából állandóbbak, mint a naftének.

Az aromás gyűrűk számának növekedésével csökken a lakk-képződés. A monociklikus aromás szénhidrogénekénél az oxidáció során az alkilláncok leszakadása és kondenzációs reakciók mennek végbe [27]. A kondenzálódási hajlam nagyobb, mint a hasadási hajlam. A biciklikus aromás szénhidrogénekénél a kondenzálódási hajlam még erőteljesebben mutatkozik, mint a monoaromásoknál.

A policiklikus vegyületek kétféle típusát különböztetjük meg:

- a) nem kondenzált, ún. fenil típusú vegyületek (difenil),
- b) kondenzált aromás vegyületek (naftalin).

A difenil típusú aromás vegyületek a kondenzált gyűrűs vegyületekkel szemben:

- magasabb viszkozitással, valamint
- szélesebb hőmérséklethatárral rendelkeznek.

Az aromás gyűrűn az orto-, meta-, para-helyzet szolgáltatja az aromás vegyület szimmetriáját para-, illetve aszimmetriáját orto- és meta-helyzetben.

Az öt szénatomos gyűrű itt is minden esetben jobb viszkozitási tulajdonságokat eredményez, mint a hat szénatomos gyűrű. A kondenzált gyűrűs aromás vegyületek az aliciklikus aromás vegyületekkel szemben a következő előnyökkel rendelkeznek:

- magasabb forráspont,
- kiváló ellenállóképesség a hő- és energiasugárzásokkal, valamint az oxigénnel szemben.

Hátrányuk:

- az olvadáspont erős emelkedése,
- viszkozitási index és viszkozitás csökkenése,
- szűkebb hőmérséklethatár.

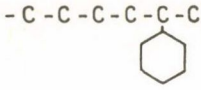
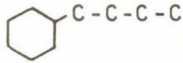
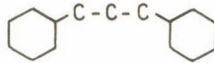
2.3. Gyűrű és lánc összekapcsolása

A gyűrű és lánc összekapcsolása az 5. ábra szerinti keverék molekulatípusokat eredményezi. Az összekapcsolással a következő molekulatípusokat kapjuk:

- láncot, ahol a lánc van túlsúlyban, példa erre egy hosszú oldallánccal rendelkező aromás gyűrű,
- aromás gyűrű, ahol a gyűrű van túlsúlyban, mint pl. egy rövid oldallánccal rendelkező gyűrű,
- sok aromás gyűrű hosszú oldallánccal.

Az aromás gyűrű és oldallánc összekapcsolása történhet:

1. Az aromás gyűrű által, amely úgy szerepel, mint egy láncelágazás, amint ezt az 5a. ábra szemlélteti. Ebben az esetben hasonló, de némileg erőteljesebb jellemző tulajdonságokat kapunk, mint az oldallánc esetében.

- a. Aromás gyűrű mint oldallánc: 
- b. Oldallánc a gyűrűn: 
- c. Lánc mint a gyűrűk közötti híd: 
- d. A metil oldallánc hatása a gyűrűn:

	Forr. pont °C.	Olv. pont °C.	Hőm. határ °C.	Viszk. 50°C. cSt.
ciklohexán	81	+6,5	74,5	0,868
1 metil ciklohexán	101	-127,0	228,0	0,672
1 etil ciklohexán	132	-111,0	243,0	0,760

5. ábra. Gyűrűk és oldalláncok

- A gyűrűn levő oldallánccal (5b. ábra). A vegyület hatása, illetve jellege a láncnak a gyűrűn elfoglalt helyzetétől függ.
- Oldallánccal, mely az aromás gyűrűk közötti hídkötésként szerepel (5c. ábra). Ilyen esetben a vegyület hatása, illetve jellege a híd formájától és hosszától függ.

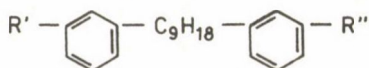
Az első esetben hasonló, de némileg erősebb hatásmechanizmus tapasztalható, mint a láncelágazásnál ismertetett oldalláncok esetén. Különösen a viszkozitásra és a viszkozitási index növekedésre van ez hatással.

A második esetben az oldallánc hatása az aromás gyűrűn elfoglalt helyzetétől függ (orto-, meta-, para-), amely a molekula szimmetriáját vagy aszimmetriáját jelenti. Már egy metilcsoportnak a beépítése elegendő ahhoz, hogy az olvadáspont erősen csökkenjen és a hőmérséklet határ ennek megfelelően bővüljön (5. ábra).

A harmadik esetben a hatás a hidat alkotó lánc hosszától és formájától (elágazó vagy egyenes) függ. A növekvő szénatomszámmal nő a viszkozitás, viszont az olvadáspont csökken. Figyelemmel kell lenni az olvadáspont vonatkozásában az elágazó vagy az egyenes lánc változó hatására.

Négy szénatomtól növekvően a viszkozitási index nő, mint az egyenes láncú szénhidrogének esetében. A láncelágazás hatása azonos, mint a naftén-gyűrűs (cikloalkán) C_5 , C_6 vagy aromás gyűrűs szénhidrogének esetében.

Példa :



di - (alkilfenil) - n. - nonán.

R'' =	n. butil	H	H	szek. butil	H	terc. butil
R' =	n. butil	H	szek. butil	szek. butil	terc. butil	terc. butil
	szimmetrikus nem elágazó		aszimmetr.	szimmetrikus	aszimmetr.	szimmetrikus
			elágazó			
Viszkozitás 37,8°C cSt.	60 40 20 0	+		+		+
V.I.	140 120 100 80 60	+	+		+	
Olvadáspont °C	0 -20 -40 -60 -80	+				

6. ábra. Az aromás gyűrű oldalláncainak hatásai a vegyület fizikai tulajdonságaira

Az aromás gyűrűk közé több híd bevitele általában a molekula szimmetriájának, illetve aszimmetriájának megfelelő változásokat okozza. A változások különösen az olvadáspont és viszkozitási index vonatkozásában jelentősek, amint azt a 6. ábra is tanúsítja.

3. SZÉNHIIDROGÉNEK OXIGÉNTARTALMÚ VEGYÜLETEI MINT KENŐANYAGOK

3.1. Alkoholo k

Fizikai tulajdonságaikat a 9. táblázat tartalmazza. Az OH-csoport mint végső állású funkciós csoport lehetővé teszi stabil molekulaasszociáció [28-31] képzését hidrogénhídon keresztül, amely folyáskor nem esik szét. Ebből

9. táblázat

Fontosabb egyértékű alkoholok fizikai állandói

Megnevezés	Olvadáspont °C	Forráspont °C	Sűrűség
Metanol	-98	64,7	0,792
Etanol	-117,3	78,4	0,789
Propan-1-ol	-127	97,8	0,804
Butan-1-ol	-89,2	117	0,810
Pentan-1-ol	-78,5	137,8	0,817
Hexan-1-ol	-51,6	157,2	0,820
Heptan-1-ol	-34,6	175	0,824
Oktan-1-ol	-16	194-195	0,827
Nonan-1-ol	-5	213,6	0,828
Dekan-1-ol	7	232,9	0,830
Propan-2-ol	-85,8	82,5	0,789
Butan-2-ol	-89	99,6	0,808
2-metilpropán-1-ol	-108	107-108	0,805
2-metilpropán-2-ol	25	82,9	0,779
Pentan-2-ol	-	119	0,810
Pentan-3-ol	-	115,6	0,815
2-metilbutan-4-ol	-117,2	132	0,813
2-metilbutan-3-ol	-	113-114	0,819
2-metilbutan-2-ol	-11,9	102	0,809
2-metilbutan-1-ol	-	128	0,816
Trimetiletanol	52-53	113-114	-
Cetilalkohol	49	190 ^{15 mm} , 344	-
<u>c</u> -propanol	foly.	103	0,911
<u>c</u> -butanol	foly.	124	0,920
<u>c</u> -pentanol	foly.	140	0,949
<u>c</u> -hexanol	24	161	0,962
<u>c</u> -heptanol	foly.	184	0,958
<u>c</u> -oktanol	15	108	0,966
<u>c</u> -propilkarbinol	foly.	123	0,900
<u>c</u> -butilkarbinol	foly.	142	0,913
<u>c</u> -pentilkarbinol	foly.	163	0,926

9. táblázat folytatása

Megnevezés	Olvadáspont °C	Forráspont °C	Sűrűség
c-hexilkarbinol	foly.	181	0,936
Mentol	43	216	0,890
Prop-1-en-3-ol	-129	96,6	0,854
Geraniol	<-15	229, 120 ¹⁷ mm	0,881 ¹⁶
Farnezol	-	120 ^{0,3} mm	0,895
Fitol	-	204 ¹⁰ mm	0,852
Prop-1-in-3-ol (propalgilalkohol)	-17	114-115	0,972
Benzilalkohol	-15	204,7	1,043

következően az alkoholok a hasonló szénatomszámú szénhidrogénnel összehasonlítva:

- magasabb viszkozitással,
- magasabb forrásponttal,
- magasabb olvadásponttal és
- szélesebb hőmérséklethatárral rendelkeznek,
de erősen csökken:
- a viszkozitási index,
- a molekula stabilitása.

A hidroxilcsoport hatása a mozgásszabadságán keresztül következik be, amely függ a szénhidrogén-láncban (7a. ábra) vagy az aromás gyűrűben elfoglalt helyzetétől (7b. ábra).

A végállású hidroxilcsoport nagyobb viszkozitásnövekedést okoz, mint a középhelyzetű elágazással bíró csoport, mivel ilyen esetekben a környező -CH₂-csoportok a hidroxilcsoportot leárnyékolják.

Megkülönböztetünk primer, szekunder, tercier alkoholokat (7a. ábra). Azonos szénatomszám esetén a tercier alkohol rendelkezik:

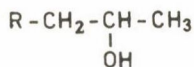
- legalacsonyabb forrásponttal,
- legmagasabb olvadásponttal,

azaz a három alkoholtípus közül a legszűkebb hőmérséklethatárral.

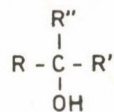
a. Alifás alkohol :



primer



szekunder
alkohol



tercier

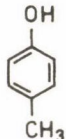
b. Ciklikus alkohol :



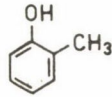
ciklohexanol



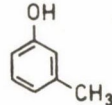
fenol



para -



orto -
- krezol



meta -

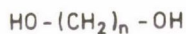
Molekula
Viszkozitás
Olvadáspont

szimmetr.
max.
max.

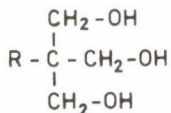
aszimmetr.
min.
min.

aszimmetr.
min.
min.

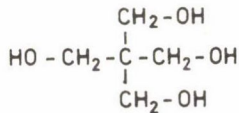
c. Poliolok :



diol



triol



tetrol

7. ábra. Alkoholtípusok

A ciklikus (nafténes, cikloalkán) típusú alkoholoknál a viszkozitást a gyűrű típusa határozza meg, a hidroxilcsoportnak a gyűrűben elfoglalt helyzete által, amely a molekula szimmetriáját vagy aszimmetriáját jelenti. Ennek megfelelően:

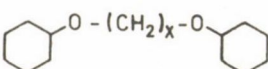
- a legmagasabb viszkozitást és olvadáspontot a para-helyzetű szénhidrogéneknél (szimmetrikus),
- a legalacsonyabb viszkozitást az orto-helyzetű szénhidrogéneknél (aszimmetrikus),
- a legalacsonyabb olvadáspontot a meta-helyzetű (aszimmetrikus) szénhidrogéneknél

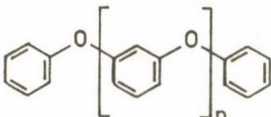
találjuk (7b. ábra).

Alifás éter : $\text{CH}_3 - (\text{CH}_2)_x - \text{O} - (\text{CH}_2)_x - \text{CH}_3$

Aromás éter : 

Ciklikus gyűrűk összekötése alifás éterhíddal : 

Glikolhíd : 

Polifeniléter
m.m' : 

p.p' : 

8. ábra. Éterek

Az előzőekben ismertetett hatások felerősödve találhatók meg a több hidroxilcsoporttal rendelkező molekulák, a poliolok (7c. ábra) esetében.

Az alkoholok szerkezete és tulajdonságai közötti tüzetesebb vizsgálat-tól célszerű eltekinteni, mivel a tiszta alkoholok vagy poliolok csak igen különleges esetben (észterolajok) szolgálhatnak kenőanyagként.

3.2. Éterek

A különböző étertypusokat szemlélteti a 8. ábra. Az éter hídkötésben álló oxigénje megnagyobbítja a két szomszédos szénhidrogéncsoport közötti távolságot. Ez megnöveli a lánc tagok rotációs lehetőségeit, valamint a molekula hajlékonyságát. Az azonos szénatomszámú szénhidrogénekhez viszonyítva az éter:

- alacsonyabb olvadásponttal és
- alacsonyabb forrásponttal,
- csekélyebb értékű viszkozitással, de
- jobb viszkozitási indexszel rendelkezik abban az esetben, ha a lánc nem túl hosszú.

A kisebb szénatomszámú éterek forráspontja jelentősen alacsonyabb, mint az azonos szénatomszámú alkoholoké. Erre jellemző példa a dimetiléter -24°C -os és az etanol 78°C -os forrásponttal. A jelenséget azzal magyarázzák [26], hogy az éter molekulái nem tudnak egymással a hidrogénkötések által összekapcsolt asszociátumokat képezni. A növekvő szénatomszámmal a hidrogénkötések befolyása az alkoholok fizikai tulajdonságaira egyre csökken, ezért az éterek és az izomer alkoholok forráspontja közötti különbség is fokozatosan csökken.

Az éterek C-O kötései erősen polárosak, a C-O dipólusok negatív pólusa az oxigénatom. Ezért pl. O-H csoportokat tartalmazó vegyületek és az éterek molekulái egymással hidrogénkötéseket képezhetnek. Ez okozza azt, hogy az éterek oldékonysága vízben nagyobb, mint az alkánoké, és nagyjából megegyezik az izomer alkoholokéval. Az éteres oxigén a hozzá kapcsolódó szénhidrogénmaradékok reakcióképességét kisebb-nagyobb mértékben, de inkább csak kvantitatív értelemben befolyásolja. Ilyen szempontból legfontosabbak az aromás gyűrűhöz kapcsolódó alkoxi (R-O-)-csoportok, amelyek - mint elsőrendű szubsztituensek - a hozzájuk kapcsolt aromás gyűrű reakcióit megkönnyítik, és benzol-gyűrűhöz kapcsolódva az újonnan belépő szubsztituenseket orto- és para-helyzetbe irányítják.

Aromás éterek esetében a szénhidrogén fizikai tulajdonságai jelentős mértékben függenek az oxigénhídnak az aromás gyűrűn elfoglalt helyzetétől (orto-, meta-, para-). Ennek jellemzésére:

- a legalacsonyabb olvadáspontot meta-helyzetben,
- a legmagasabb olvadáspontot (a parahelyzet nagyobb szimmetriája ellenére) orto-helyzetben tapasztaljuk. Ez a különbség magyarázható a para-helyzetben levő oxigénhíd nagyobb mozgásszabadsága által, amely az olvadáspontot az alifás éterek értékére csökkenti le.

Az oxigénhíd viszont orto-helyzetben mozgásában erősen akadályozva van, s ezért az olvadáspont nem csökken. Ez a fennálló mozgáskülönbség magyarázza a szélesebb hőmérséklettartományt a para-helyzetben levő oxigénhíd és a szűkebb hőmérséklettartományt az orto-helyzet esetében. Az előző magyarázattal teljesen azonos módon szénhidrogénhidak esetében:

- a legmagasabb viszkozitási index értéket para-helyzetben,
- a legalacsonyabb viszkozitási index értéket orto-helyzetben tapasztaljuk.

Az alifás éterek legnagyobb hátránya a csekély stabilitásuk. Ez a csekély stabilitás annak ellenére fennáll, hogy a CO kötésnek erősebb a kötési energiája (380 kJ/mol), mint a 350 kJ/mol nagyságrendű C-C kötésnek.

Az aromás éterek hőállósága megegyezik a vele azonos policiklikus vegyületekével. Az alkalmazási lehetőségeik azonban az éter magas olvadáspontja és az igen rossz viszkozitási karakterisztikái miatt igen korlátozottak. Az oldalláncok bevitele javítja az előző tulajdonságokat kb. azonos mértékben, mint a policiklikus vegyületeknél, azonban csak a hőállóság rovására.

Az éteres oxigénhíd hatása megerősödik, ha a gyűrű közé alifás éter hidat építünk be ($R-O-R'$). Ebben az esetben:

- a forráspont megemelkedik,
- az olvadáspont csökken,
- tehát a hőmérséklet határ szélesebbé válik.

Amennyiben a gyűrűt glikolcsoporttal hidaljuk át ($O-R_X-O$) - amely glikolcsoportnak a szerkezete alapvetően más, mint az étereké -, akkor egy elmentétes hatást érünk el:

- az olvadáspont erősen megemelkedik.

Polifeniléter

A tiszta policiklikus vegyületeknél az előzőek értelmében a molekulán belül a növekvő gyűrűszám fokozza a kenési tulajdonságokat. Ez a következtetés érvényes a polifenil-éterekre is, az oxigénhíd meta-helyzetének kivételével. Az oxigénhidak számának növelése az olvadáspont csökkenését eredményezi.

A gyűrűszámnak a növekedése a molekulában:

- kiszélesíti a hőmérséklet határokat és
- javítja a viszkozitási indexet 100°C feletti hőmérsékleten (és nem 100°C alatt).

Az előzőekben elmondottak magyarázzák, hogy az ilyen anyagok magasabb hőmérsékleten mint kenőanyagok miért tarthatnak érdeklődésre számot. Sajnálatos, hogy alkalmazási lehetőségeik - a magas költségek miatt - igen erősen korlátozottak.

3.3. Éter-alkoholok

Az oxigénhídnak egyértékű vagy kétértékű alkoholokba történő beépítése az éter-alkohol típusú vegyületekhez vezet, melyek az oxigén mindkét összekötő típusát tartalmazzák:

- a hidroxilcsoportot végállású funkcióban,

- a. Oxi - metilén - csoport $\left[\begin{array}{c} \diagup \text{CH}_2 \quad \text{O} \quad \text{CH}_2 \diagdown \\ \diagdown \end{array} \right]$
- b. Butoxi - csoport $\left[\begin{array}{c} \text{CH}_2 \quad \text{CH}_2 \quad \text{CH}_2 \quad \text{CH}_2 \quad \text{O} \\ \diagup \quad \diagdown \quad \diagup \quad \diagdown \quad \diagup \quad \diagdown \\ \text{CH}_2 \quad \text{CH}_2 \quad \text{O} \quad \text{CH}_2 \quad \text{CH}_2 \end{array} \right]$
- c. Polioxi - alkilénглиkol $\text{HO} - (\text{CH}_2 - \underset{\text{R}}{\text{CH}} - \text{O})_n - \text{CH}_2 - \underset{\text{R}}{\text{CH}} - \text{O} - \text{R}'$
- R = H polioxi - etilén csoport esetében
R = CH₃ polioxi - propilén csoport esetében
R' = H polioxi - alkilénглиkol esetében
R' = polioxi - alkilénглиkol alkilmaradék monoéter esetében
- d. Alifás poliéter $\text{R}'' - \text{O} - (\text{CH}_2 - \underset{\text{R}}{\text{CH}} - \text{O})_n - \text{CH}_2 - \underset{\text{R}}{\text{CH}} - \text{O} - \text{R}'$
- R', R'' = alkil gyök
R = H etoxi csoport esetében
R = CH₃ propoxi csoport esetében

9. ábra. Éter-alkoholok

- az éteres oxigénhidat mint összekötő funkciót.

Ezt az éteres oxigénhidat min. kettő, max. három szénhidrogéncsoporttal el kell választani, mivel

- egy rövid láncú (-CH₂-) csoport, mint pl. az oxi-metilén csoportok a 9a. ábra szerinti, nem stabil molekulához vezetnek,
- egy hosszabb szénhidrogén lánc, mint pl. a butil-oxicsoporthoz, csökken az oxigénhíd hatása és a 9b. ábra szerint:
- magasabb olvadásponthoz,
- alacsonyabb viszkozitási indexhez vezet.

Kenőanyagként csak a 9c. ábra szerinti szerkezetű termék jöhet számításba.

A hidroxilcsoportok asszociációs effektusa feltételezi a forráspont, viszkozitás, viszkozitási index növekedését. Az étercsoportok jelenléte viszont megakadályozza az olvadáspont emelkedését, tehát egy szélesebb hőmérséklettartományra vonatkozó akadályozó hatás természetesen még erősödik a láncelágazás által (egy poli-propil-oxi-csoport alacsonyabb olvadásponttal bír, mint egy poli-etil-oxi-csoport).

Az azonos szénatomszámú normál szénhidrogénnel ellentétben az éter-alkoholok a következő előnyös tulajdonságokkal rendelkeznek:

- magasabb forráspont,
- magasabb viszkozitás és viszkozitási index,
- szélesebb hőmérséklet-tartomány,
- és végül szénhidrogénekben nem oldódnak.

Az éter-alkoholok azonban az előzőekben ismertetett előnyök mellett hátrányos tulajdonságokkal is rendelkeznek:

- alacsony hőmérsékleten az anyag erősen összesűrűsödik, ezáltal a kellő kenési hatás kifejlesztéséhez szükséges idő megnő,
- a dermedéspont értékei csökkenő tendenciát mutatnak,
- az oxidációs stabilitás értéke csekély, igaz ugyan, hogy ezen bizonyos mértékig javítani lehet inhibitorok adagolásával,
- csekély hőállósággal rendelkeznek, amit még inhibitor adagolással sem lehet növelni,
- és végül az oxigénhídon keresztül vizet tud abszorbeálni, ezáltal megnő a korróziós veszély fémes anyagok jelenlétében. Ezért szükséges rozsdásodást gátló adalékok alkalmazása.

A polietoxi-vegyületek a polipropoxi-vegyületektől nemcsak a magasabb dermedéspontjuk és jobb viszkozitási indexük által különböztethetők meg, hanem vízben való nagyobb oldhatóságuk alapján is. A polipropoxi-vegyületek az alacsonyabb szénatomszámú vegyületek kivételével vízben oldhatatlanok. Mindkét csoportnak beépülése a molekulába az ún. keverék polietoxi-polipropoxi-glikolok képződéséhez vezet.

Bármelyik csoport túlsúlyba jutása a másikkal szemben a dermedéspont, viszkozitási index, valamint a vízzoldhatóság megfelelő mértékű változását eredményezheti.

3.4. Alifás poliéter

Az éter-alkohol-molekulában a hidroxilcsoportnak éteres csoporttal történő helyettesítése alifás poliéterek (9d. ábra) képződéséhez vezet. Poliéterek esetében ez a strukturális változás:

- az asszociációs effektus csökkenését és
- a molekula nagyobb hajlékonyságát eredményezi.

Az alkoholból éterbe történő átmenet közben bekövetkező változásokat vizsgálva a következőket tapasztaljuk:

- csökken a viszkozitás, különösen az alacsonyabb hőmérséklet-tartományban, és egyúttal növekszik a viszkozitási index,
- csökken a dermedéspont, ezáltal tágul a hőmérséklet-határ.

Etoxi- vagy propoxi-csoportok molekulába történő beépülése meghatározott tulajdonságú keverék poliéterek keletkezéséhez vezet. Ezen a módon állítanak elő olyan terméket, melynek dermedéspontja -65°C és viszkozitási indexe 100-180 közötti érték. Ez a termék azonban az éter-alkoholok következő hátrányos tulajdonságaival rendelkezik:

- csekély oxidációs stabilitás, ami inhibitor adagolással javítható,
- csekély hőállóképesség, ami nem javítható inhibitálással, és végül
- a már említett, az oxigénhídon keresztül történő víz-abszorbeáló képesség, amely rozsdásodás, illetve korróziós károkat okoz. Ez csökkenthető korróziós inhibitorok adagolásával.

Az előzőekből belátható, hogy az alkalmazási lehetőségek igen korlátozottak, ezért a már ismertetett hátrányos tulajdonságok miatt az éter-alkoholok, illetve az alifás poliéterek csak csekély szerepet játszanak a kénesztéchnikában.

3.5. Észterek

Az észterképzést az alkoholok aktív hidrogénje teszi lehetővé [28, 31-36, 41, 42, 45]. Az észterek dermedéspontja alacsonyabb, mint az azonos szénatomszámú normál alkánoké, az azonos szénatomszámú éterekhez viszonyítva az észterek karbonilcsoportjuk következtében nagyobb viszkozitással és nagyobb forrásponttal rendelkeznek.

A viszkozitás növekedése azonban csekélyebb, mint a megfelelő - azonos szénatomszámú - ketonoknál, mivel az észterben a karbonilcsoport hatását az észtercsoport részlegesen semlegesíti.

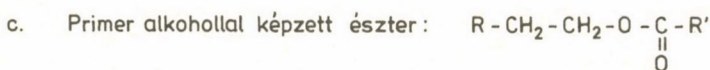
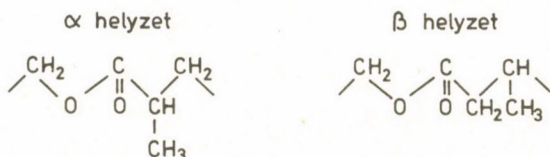
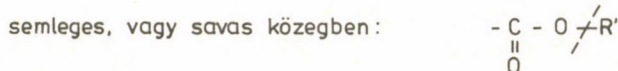
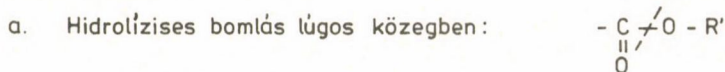
Az észterek előnyös tulajdonságai:

- megfelelő viszkozitás értékek alacsony hőmérsékleteken,
- a mély dermedéspont.

A viszkozitási index azonban nem nagyobb, mint a megfelelő normál alkánoké. Az észter tehát egyesíti alacsony hőmérsékleten az alacsony viszkozitást egy csekély illékonyassággal, amely az éternél nem lehetséges.

Az oxigénhíd hátrányos tulajdonságai:

- az igen csekély hőstabilitás az éterekhez hasonlóan, valamint
- vízzel bekövetkező hidrolizálhatóság.

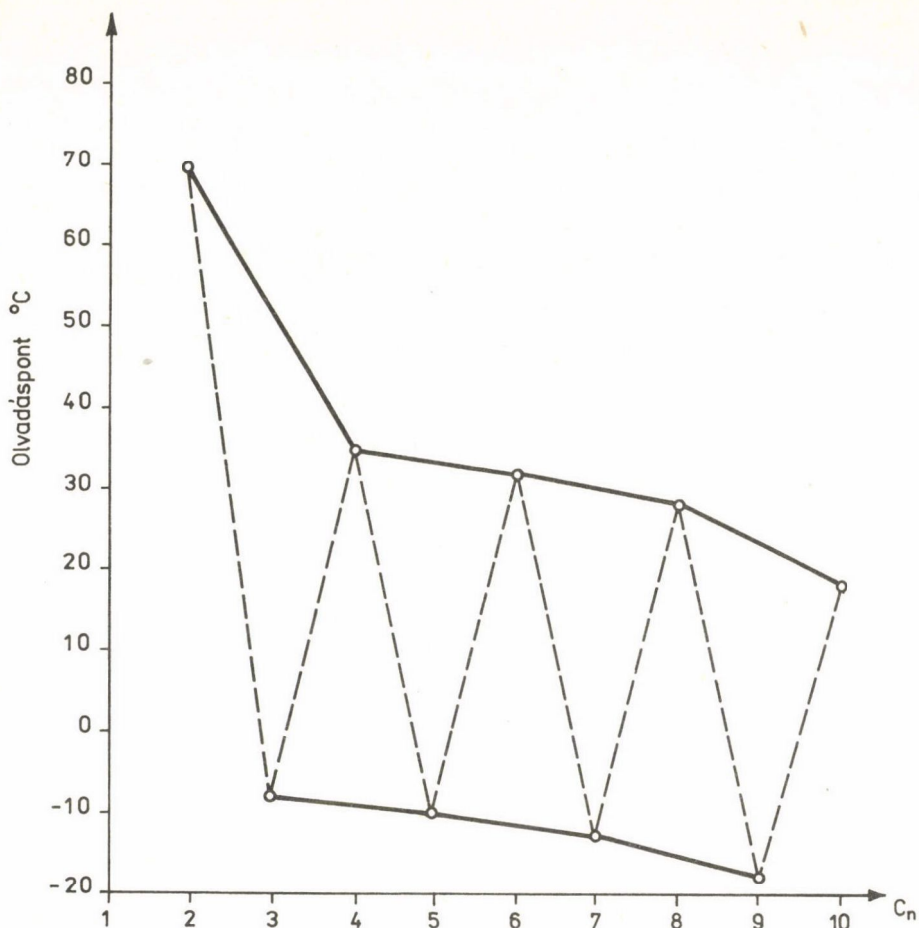


10. ábra. Észterek

Amíg az éternél az oxigénhíd elősegíti a víznek a molekulába történő belépését anélkül, hogy a molekula elbomlana, addig az észternél a belépő víznek magára a molekulára vonatkozóan bomlasztó hatása van. Bármilyen kémhatással bírjon is a molekula (alkalikus, savas, semleges) a hidrolízises bomlás bekövetkezik a kémhatástól függően, vagy a karbonil- és étercsoport, vagy a karboxil- és alkilcsoport között (10a. ábra).

Mindkét hátrányos hatás megakadályozható a karboxilcsoport erős árnyékolásával α vagy β helyzetben levő $-\text{CH}_2-$ csoportra történő metil- vagy etilcsoport szubsztitúciójával (10b. ábra). A β helyzetben történő szubsztitúciónak az az előnye, hogy így a karbonilcsoportnak nagyobb a mozgási lehetősége. Az árnyékoló szénhidrogén-csoporttal nincs olyan erősen elnyomva, mint α helyzetben történő szubsztitúció esetén, és ezáltal fékezni lehet a viszkozitási index csökkenését.

Az előzőek értelmében belátható, hogy észter előállítás esetén miért β helyzetben szubsztituált alkoholt alkalmaznak (pl. etil 2-hexil-alkohol), valamint az is, hogy a tercier alkohol észterének miért lényegesen nagyobb



11. ábra. A di-terc.-butilészter olvadáspontjának változása az észterképző dikarbonsav szénatom számának függvényében

a hőállósága, mint a szekunder vagy primer alkoholokból képzett észtereknek (10c. ábra).

Az oldallánc egyéb hatásai azonosak az elágazó láncú szénhidrogének esetében ismertekkel. Egyenes és elágazó láncú észterek esetében a dermedéspont változékonysága még sokkal erőteljesebben kitűnik, mint a megfelelő szénhidrogéneké (11. ábra).

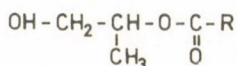
A karboxilcsoportnak a láncban elfoglalt helyzete a dermedéspontra és viszkozitásra ugyanazt a hatást fejti ki, mint az oldallánc. Összehasonlítva egy azonos szénatomszámú normál alkánnal, azt tapasztaljuk, hogy:

- a legerősebb hatással a középső helyzetben levő karboxilcsoportok bírnak,
- míg a leggyengébb hatással a véghelyzetben levők (metil-észter) bírnak.

Ezért nem alkalmazzák a metil-észtereket kenőanyagként. A monoészter egy másik hátrányos tulajdonsággal is rendelkezik, nevezetesen a 100°C-on mért viszkozitás igen alacsony. Így a monoésztereket kenőanyagként csak alacsony hőmérsékletű helyeken alkalmazzák.

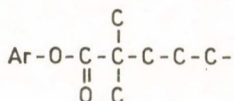
A molekula kenési tulajdonságainak megjavítására szolgáló utak ebben az esetben nem járhatóak, mivel az alkalmazásuk egyéb hátrányos tulajdonságokat okozhat. Egyik ilyen szokásos út, oldallánc beépítése a molekulába. Ennek hatására a dermedéspont lecsökken ugyan, de csak a forráspont és a viszkozitási index rovására. Ha éterhidat viszünk a molekulába, a forráspont és a viszkozitás megemelkedik, de csak a dermedéspont rovására. A kettőskötés a hidroxilcsoporttal ellentétben csökkenti a dermedéspontot (12a. ábra). A kettőskötés és a hidroxilcsoport egyidejű jelenléte növeli a dermedéspont csökkenését (12a. ábra).

a.



ahol R savgyöke:	Dermedéspont °C	Ráhatás történik:
a sztearinsavnak	+ 59,5	(OH) csoport által
az olajsavnak	+ 6,0	(OH) + kettőskötés által
a ricinolsavnak	± 0	két (OH) + kettőskötés által

b.



	Viszkozitás 37,8 °C.cSt.	V.I.	Dermedéspont °C
Rezorcín C ₆ H ₄ (OH) ₂ – (1,3 dihidroxibenzol) -nal képzett di-neoheptánsav észtere.	19,4	4	40

12a. ábra. A kettős kötés és a hidroxilcsoport hatása a propán-diol 1,2-ből különféle savakkal képzett monoészter dermedéspontjára

12b. ábra. Neoheptánsavval képzett aromás észterek

Az előzőekben elmondottak, valamint a 12. ábra alapján belátható, hogy pliaricínolsav észtere jobb tulajdonságokkal rendelkezik, mint az olajsav és sztearinsav észterei.

Egy aromás gyűrűnek a molekulába való bevitele (fenol-észter) azt jelenti, hogy:

- erősen feljavul a molekula ellenállóképessége,
- a viszkozitás erősen megemelkedik az alacsony viszkozitási index rovására (lásd 12b. ábra, rezorcin-észter).

Diészter

A legelőnyösebb út az észterek viszkozitásának növelésére egyéb más előnyös tulajdonságuk megnyirbálása nélkül az, ha megnöveljük a molekulatömeget úgy, hogy egy másik karboxilcsoportot építünk a molekulába. Ennek következtében:

- jelentősen megemelkedik a forráspont és a viszkozitás, így kiszélesedik az alkalmazhatósági hatás is, mintegy 200°C-ig.

Hátrányként jelentkezik viszont, hogy a dermedéspont is erősen megemelkedik, mivel a két karboxilcsoportot több szénhidrogéntag választja el egymástól. Ez a hátrányos tulajdonság azonban megakadályozható azáltal, hogy a molekulába telítetlen szénatomot tartalmazó láncot építünk be.

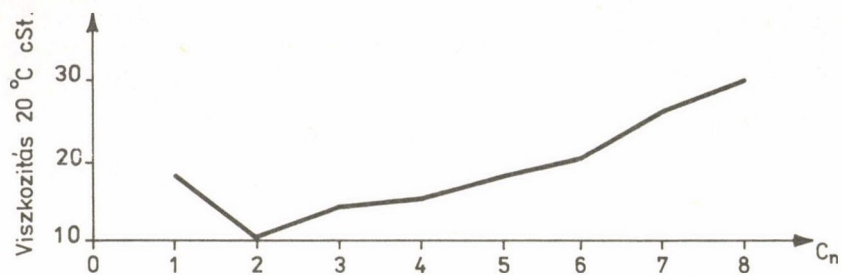
A legalább 20 szénatomot tartalmazó termék, ami legalább 400-as moláris tömeggel rendelkezik, már egy megfelelően tág hőmérséklet határral rendelkezik, ami azt is jelenti, hogy:

- elegendően mély dermedésponttal,
- mély hőmérsékleten is elegendően alacsony viszkozitással, és végül,
- megfelelően magas forrásponttal rendelkezik, ebből következően a termék illékonyága is csekély.

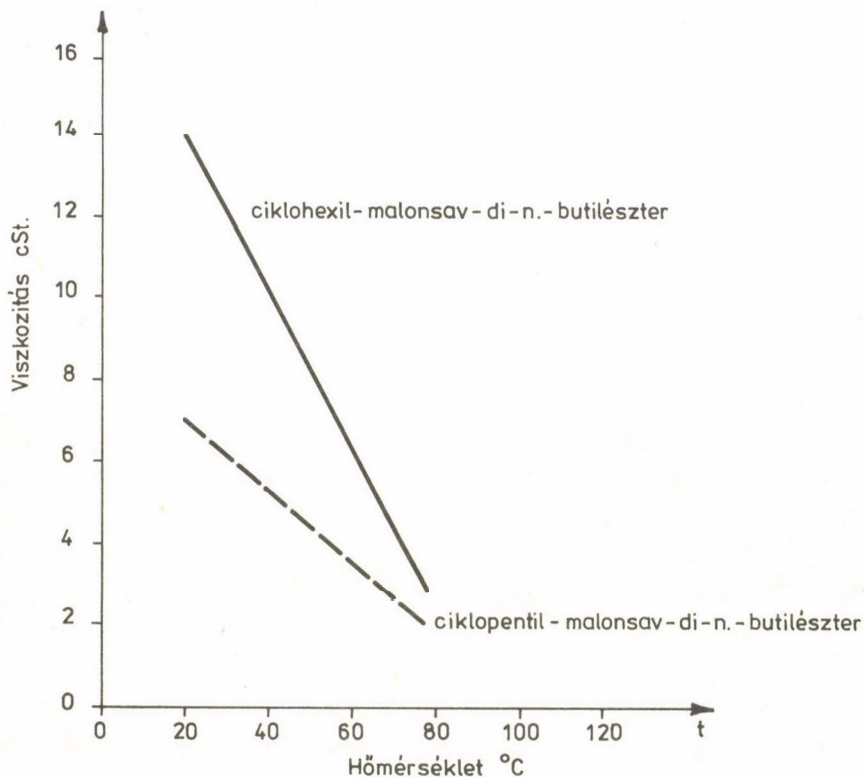
Az észter tulajdonságait a szokásos szerkezeti módosításokkal, változtatásokkal javítani tudjuk. A láncelágazás pl. hasznos lehet, arra azonban vigyázni kell, hogy a karboxilcsoport mozgási szabadságát ne korlátozzuk erősen. Egy rövid oldallánc bevitele a molekulába:

- a mély dermedéspont ellenére is magas viszkozitási indexet eredményez.

Több rövid oldallánc erősen megnöveli a viszkozitást, csökkenti azonban a viszkozitási indexet. A molekula szimmetriája, aszimmetriája a már ismert hatást fejti ki. Az alkilcsoport kiegészítése gyűrűvel a már ismert módon a viszkozitás erős megemelkedését okozza a dermedéspont és a viszkozitási index rovására.

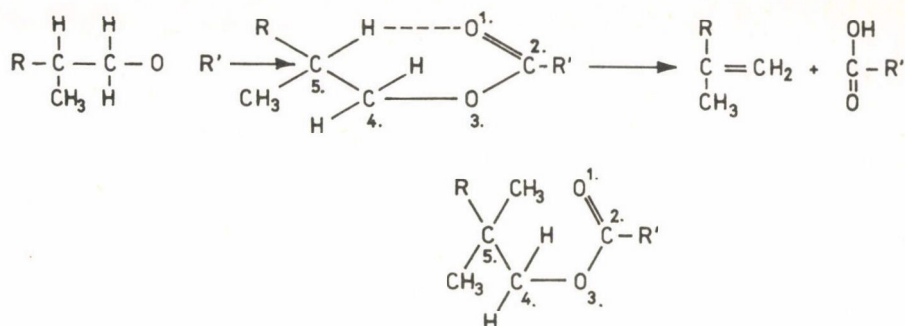


13a. ábra. Ciklohexilmalonsav diészter viszkozitásának változása az alkilgyök szénatom számának függvényében



13b. ábra. Az aliciklikus gyűrűtípus hatása a szubsztituált malonsav-észter viszkozitására

Az előzőekkel összefüggésben érdemes megemlíteni Prof. Dr. Kuss vizsgálatait a ciklohexil-malonsav észtereivel kapcsolatban. Azt tapasztalta, hogy függetlenül attól, hogy telített vagy telítetlen szénatomokat tartalmaz az észtert alkotó alkilgyökök, a szénatomszám változásával a viszkozi-

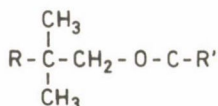


14. ábra. A karboxilcsoporthoz képest β helyzetben levő hidrogént tartalmazó észter termikus bomlásának vázlatos menete.
Ha nincs β helyzetű hidrogén, az átalakulás nem lehetséges

tás ugrásszerűen megváltozik (13a. ábra). Ez a változás csak a dermedéspont esetében volt ismeretes. Megállapította továbbá azt is, hogy csekély viszkózitásnövekedés következik be, ha hattagú aliciklikus gyűrűt egy öttagú gyűrűvel helyettesítjük (13b. ábra), amint azt már a 2. fejezetben taglaltuk.

Az észterek csekély hőstabilitása – amellyről már a korábbiakban is történt említés – különleges bomlási mechanizmusukkal magyarázható. A bomlás nem a szokásos módon szabadgyök képződésén keresztül megy végbe. Ha az etilcsoport a karboxilcsoporthoz képest β helyzetben van és nem, vagy csak kis mértékben szubsztituált, úgy először egy gyűrűképződés következik be hidrogénhídon keresztül – amint azt a 14. ábra is mutatja –, majd ezután következik be a molekula bomlása olefin és szabad sav képződése közben.

Ez az átalakulás azonban nem lehetséges, ha az észternek nincs β helyzetben levő hidrogénje. Az etilcsoport lehet azonban β helyzetben kétszeresen is szubsztituálva, s ebben a helyzetben a hidrogénhíd nem tud képződni. Ilyen körülmények között a hőbomlás a szokásos módon szabad gyökök képződése közben megy végbe, amihez azonban több energia szükséges. Ez az állítás érvényes a neopentil-észter esetében is, amelynek hőstabilitása a többi észtereket mintegy 50°C -kal lépi túl. Ez annak tudható be – amint ez a 15. ábrából is látható, hogy a karboxilcsoporthoz képest a β helyzetben levő szénatom kétszeresen szubsztituált.



15. ábra. Neopontilészter. Jellegzetessége a nagy hőstabilitás, mivel a karboxilcsoporthoz képest β helyzetű C atom kétszeresen szubsztituált (quaterner C)

Kétbázisú glikol-észter

A kétbázisú glikol-észter a kétbázisú savak észtereinek szerkezetétől eltérő struktúrával rendelkezik (16. ábra). A glikol-észterben az alkilcsoport a sav szénhidrogén láncához karbonilcsoporton át kötődik és nem éterhídon át, amint a kétbázisú savak észtereinek esetében. A szerkezetbeli változásokkal együtt jár a glikol-észter tulajdonságainak megváltozása is, vagyis:

- viszkozitási index,
- forráspont,
- dermedéspont csökken.

Mindenekelőtt azonban itt is jelentkeznek a glikolcsoport fő hátrányos tulajdonságai:

- mély hőmérsékleteknél csökken a viszkozitás,
- ingadozik a dermedéspont.

Éterhidak beépítése a főláncba (poliglikol-észterek) megnöveli a dermedéspontot anélkül, hogy elnyomná a glikolcsoport hátrányos tulajdonságait.

Ezen észterek az éter-alkoholokhoz hasonlóan nem oldódnak szénhidrogénekben és viszkozitási indexük nem lépi túl a 150 értéket. A kettőnél több



R = alkil, vagy glikol csoport

R' = sav csoport

16. ábra. Glikolészter és egy kétbázisú alifás savval képzett diészter szerkezetének összehasonlítása. Kapcsolódás az alkil- és savcsoport között a glikolészter esetében $-\text{C}(=\text{O})-$, kétértékű sav esetében pedig

$\begin{array}{c} \text{O} \\ || \\ -\text{O}- \end{array}$
 oxigénhídon (éterhíd) keresztül történik

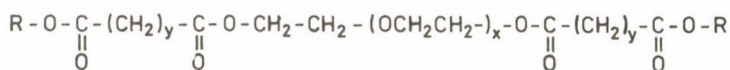
17. ábra. Az oxigén- (vagy éter-) hidak hatása a glikolízis termodinamikus pontjára

Ilyen esetben az oldallánc meghosszabbítása nem jár a dermedéspont megemelkedésével, annál inkább csökken viszont a vegyület oxidációs stabilitása.

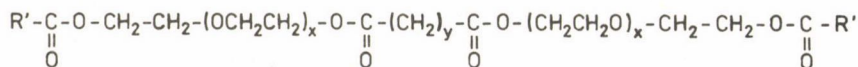
$$\begin{array}{ccccccccccc} \text{C}_2\text{H}_5 & & & & & & & & & & \text{C}_2\text{H}_5 \\ | & & & & & & & & & & | \\ \text{CH} - \text{CH}_2 - \text{O} - (\text{CH}_2)_2 - \text{O} - \text{C} - \text{CH}_2 - (\text{CH}_2)_6 - \text{CH}_2 - \text{C} - \text{O} - (\text{CH}_2)_2 - \text{CH} \\ | & & & & & & & & & & | \\ \text{C}_2\text{H}_5 & & & & \text{O} & & & & \text{O} & & \text{C}_2\text{H}_5 \end{array}$$
$$\text{CH}_3 - (\text{CH}_2)_5 - \text{O} - \underset{\text{O}}{\underset{\text{O}}{\text{C}}} - \underset{\text{O}}{\underset{\text{C}_2\text{H}_5}{\text{CH}}} - (\text{CH}_2)_6 - \underset{\text{O}}{\underset{\text{C}_2\text{H}_5}{\text{CH}}} - \underset{\text{O}}{\underset{\text{O}}{\text{C}}} - \text{O} - (\text{CH}_2)_5 - \text{CH}_3$$

18. ábra. Éterhídnak mint oldalláncnak a hatása

I. A glikol a molekula középpontjában foglal helyet :



II. A molekula középpontjában a kétértékű sav van :



R = monoalkohol

R' = egyértékű sav

y = a savban lévő (CH₂) csoportok száma.

x = a glikolban lévő (OCH₂CH₂) csoportok száma.

19. ábra. Komplex észter. Mindkét típusban 4 karboxilcsoport van, azonban a II. típusban az éterhidak száma duplája az I. típusnak

Komplex észter

A komplex észterek előállítására két lehetséges út kínálkozik. Az egyik megoldás értelmében egy diolt (kétértékű alkohol) két molekula kétbázisú savval észterezünk. Az észterezés után szabadon maradt karboxilcsoportot két molekula egyértékű alkohollal tovább észterezünk (19. ábra, I. típus). Így egy olyan komplex észtert nyerünk, ahol a molekula központjában van a diol, és a komplex észter négy karboxilcsoportot és legalább két étercsoportot tartalmaz. A másik lehetséges megoldás szerint egy kétbázisú savat (dikarbonsav) két molekula diollal észterezünk. Ebben az esetben olyan észtert nyerünk, amely két szabad hidroxilcsoportot tartalmaz. Ezt a két szabad hidroxilcsoportot tovább észterezzük egybázisú savval. Így egy olyan típusú komplex észtert kapunk, amelynél a molekula középpontjában a kétbázisú sav foglal helyet, és az előző típushoz hasonlóan négy karboxilcsoportot tartalmaz, azonban étercsoportból az előző típus kétszeresét tartalmazza. A komplex észterek mindkét típusa hasonló szerkezeti különbséggel rendelkezik.

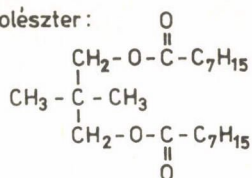
Az utóbbi kétbázisú sav észtere, az előző glikolészterhez képest a következő hátrányos tulajdonságokkal rendelkezik:

- alacsony viszkozitás,
- nagyobb illékonyság.

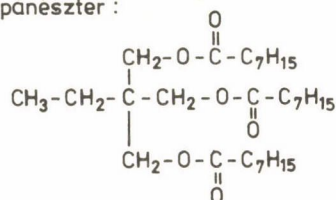
Poliészterek

Poliglikoloknak a többértékű alkoholoknak az észterezése további lehetőséget teremt több karboxilcsoportnak a molekulába történő bevitelére

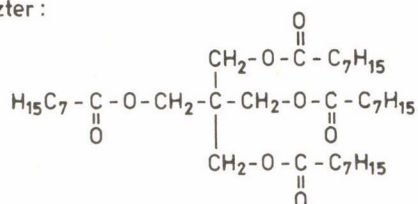
I. Neopentil-glikolészter :



II. Trimetilol-propánészter :



III. Pentaeritritészter :



20. ábra. n-Kaprilsav poliészterei

anélkül, hogy a szénhidrogén láncot erősen meghosszabbítanánk (20. ábra). Hatásmechanizmusuk, illetve az észterek tulajdonságai a molekula szimmetriájának, illetve aszimmetriájának és a karboxilcsoportok számának függvényei.

Kétfázisú aromás savak észterei

Aromás gyűrű molekulába való vitele a már ismertetett (2.2. fejezet) hatásokat fejti ki.

A nyert termékek:

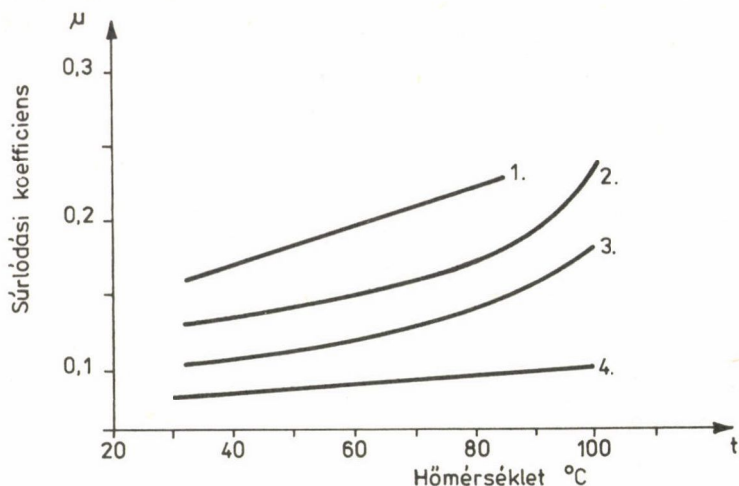
- magasabb viszkozitással,
- csekélyebb illékonyssággal és
- jobb hő- és oxidációs stabilitással rendelkeznek.

A termékek azonban jelentős hátránnyal is rendelkeznek, nevezetesen:

- alacsony hőmérsékleten a viszkozitásuk igen jelentősen megnő.

Ennek következtében alkalmazásuk mindenekelőtt olyan területekre korlátozódik, ahol:

- alacsony gőznyomás szükséges, mint pl. vákuum kompresszor olajok, vagy ahol



21. ábra. A súrlódási együttható függése az adipinsav észterének molekulatömegétől különböző hőmérsékleteken

1. $i-C_9H_{19}OCH_2OOC(CH_2)_4COOCH_2CH_2O-i-C_9H_{19}$
2. $i-C_9H_{19}(OCH_2CH_2)_2OOC(CH_2)_4COO(CH_2CH_2O)_2-i-C_9H_{19}$
3. $i-C_9H_{19}(OCH_2CH_2)_3OOC(CH_2)_4COO(CH_2CH_2O)_3-i-C_9H_{19}$
4. $i-C_9H_{19}(OCH_2CH_2)_4OOC(CH_2)_4COO(CH_2CH_2O)_4-i-C_9H_{19}$

- nagy kémiai és hőstabilitás szükséges.

A gyűrű típusa, helyzete, állása, a lánc hossza és a láncelágazásokból adódó következményeket már az előzőekben taglaltuk (2., 3. fejezetek), egy kivétellel, amely szerint:

- cikloalkán gyűrűk esetében, ellentétben az azonos szénatomszámú aromásokkal a viszkozitás csökkenése következik be a szokásos viszkozitás növekedése helyett.

Az alkyl-láncok megfelelő kiválasztásával mély dermedéspontú és megfelelően magas viszkozitási indexű észter nyerhető általánosságban, valamivel csekélyebb hőstabilitás rovására, amely érték azonban még mindig túllépi a megfelelő kétbázisú alifás karbonsav-észterek hőstabilitási értékét (21. ábra).

3.6. Oxigéntartalmú szerves vegyületekből előállítható szintetikus folyékony kenőanyagok

Az előzőekben megvizsgáltuk az oxigéntartalmú szerves vegyületek szerkezeti felépítését, valamint ezeken túlmenően a megváltoztatott szerkezet

hatását a kenési tulajdonságokra. A következőkben a fejezet befejezéseképpen terjesszük ki vizsgálódásunkat ezen vegyületekből előállítható szintetikus kenőanyagokra, hiszen a szénhidrogén-olajok mint kenőanyagok napjainkban sok esetben nem tudják kielégíteni a szükséges technikai követelményeket. Így egyre szélesebb körű felhasználást nyernek a különféle szerves vegyületekből felépíthető "szintetikus kenőolajok". Így az utóbbi évtizedekben széles körű kutatási és fejlesztési munkákat végeztek olyan új kenőanyagok előállítására, amelyek megfelelően alkalmazhatók extrém körülmények között is.

A legnagyobb gyakorlati lehetősége napjainkban öt szintetikus kenőanyag fajtának van [46], melyek:

- észter alapú olajok,
- polialkilénglikol olajok,
- fluor, valamint a
- fluor-klór-szénhidrogén olajok,
- szilikon olajok.

Gunderson és Hart [47] könyvükben 17 olyan fő kémiai csoportot jelölt meg, melyeknek tagjait igen behatóan tanulmányozták, mint magas hőmérsékleten esetlegesen alkalmazható folyékony kenőanyagokat. Azóta még további közlemények [48, 53] jelentek meg, és még több megjelenése várható.

Észteralapú olajok

A második világháború utolsó éveiben és a háború utáni években igen intenzív munkát végeztek az észterek szintézisében, felhasználási jellemzőinek vizsgálatában a jó minőségű kenőanyagokban mutatkozó kereslet következtében. Olyan anyagokat kerestek, amelyek egyesítették magukban a jó kenőképességet, a nagy termikus stabilitást, a jó viszkozitás-hőmérséklet jellemzőket és a magas hőfokon is alacsony illékonytságot.

Több mint tízezer különféle [46] felépítésű észtert állítottak elő és tanulmányoztak napjainkig. Ezek közül sokat alkalmaznak sikeresen kenési célokra [54-55]. Az észterek alkalmazása kenési célokra természetes zsírok formájában hosszú ideje ismeretes. A természetes zsírok poláros-aktív anyagok, ezért igen jó kenési tulajdonságokkal rendelkeznek, azonban termikus és oxidációs stabilitás szempontjából meglehetősen labilisak [60].

Az egyértékű savak és egyértékű alifás alkoholok észtereit a relatív kis viszkozitásuk, valamint a relatív magas dermedéspontjuk és illékonyságuk miatt kenőanyagként nem alkalmazzák. Annál inkább alkalmazzák mint ke-

nőanyagokat a kétértékű savak és egyértékű alkoholok, valamint a kettő- vagy többértékű alkoholok észtereit, főleg a diésztereket. Ezek tulajdonságaikban többszörösen felülmúlják a szokványos módon előállított kenőolajok tulajdonságait [56-59].

A diészterek fontos előnye, hogy olcsó alifás alkoholokból és kis molekulású savakból állíthatók elő, nagy molekulású és kis illékonyságú termékek formájában. A diészterekben levő két aktív csoport (karboxil) lehetővé teszi a felhasználási követelményeknek megfelelő különböző kémiai szerkezetű és különféle tulajdonságú termékek előállítását.

A szénlánc hosszával nő a diészterek viszkozitása és dermedéspontja, és egyúttal csökken a viszkozitás és hőmérséklet összefüggését ábrázoló görbe emelkedési szöge. A diészterek viszkozitása nagyobb, mint az azonos szénatomszámú egyéb szénhidrogéneké, pl. a szebacinsav-dietilészter viszkozitása 25 °C-on 5,28 cSt, a normál hexadekáné pedig 3,98 cSt [46].

A diészterek és az azonos szénatomszámú szénhidrogének hőmérséklet-viszkozitás összefüggései nagyjából hasonlóak [61].

A gyűrűs csoportok lényegesen megnövelik a diészterek viszkozitását. Az oldalláncok térbeli gátlásokat okoznak az egymás melletti molekulák alapvető alkán láncainak tömörülésénél a hőmérséklet csökkenésekor, ezért az izofelépítésű diészterek dermedéspontja alacsonyabb, mint a normál felépítésű diésztereké [54].

Az észtercsoport jelenléte a molekulában alacsonyabb dermedéspontot eredményez, mint az azonos szénatomszámú szénhidrogének dermedéspontja. Ugyancsak hatékonyan csökkenti a dermedéspontot az alap szénhidrogén-lánc közepéhez közel elhelyezkedő oldallánc.

A hosszú szénhidrogén oldallánc a viszkozitás növekedését okozza. Alacsony hőfokon megfelelő kis viszkozitással rendelkező diészterek előállításához az szükséges, hogy a molekulában egy-két rövid (két-három szénatomos) oldallánc legyen. Az egyenes láncú diészterek illékonyága kisebb, mint az elágazó láncú savakból vagy alkoholokból előállított azonos szénatomszámú egyéb diészterek illékonyága. Mivel az elágazó láncú diészterek dermedéspontja alacsonyabb, a jó dermedéspontú és kis illékonyságú olaj előállításánál célszerű bizonyos mértékű kompromisszumot választani. A diészterek kenési tulajdonságai javulnak a molekula lánc hosszának növekedésével. Ennek illusztrálására szolgál a 21. ábra, ahol az adipinsav különféle diészterei, valamint a súrlódási tényező összefüggései láthatók [62].

10. táblázat

Diészterek viszkozitás-hőfok összefüggései

Megnevezés	Szénatomok száma (lánc hossza)	Molekula- súly	Viszkozitás			Dermedés- pont °C
			cSt			
			99,8 ⁰ C	0 ⁰ C	-40 ⁰ C	
di-2-etilhexil- -glutarát	19	356,5	2,17	31,9	715	-62
di-3-metil-butyl- -adipinát	16	286,4	1,73	16,0	171	-42
di-2-etil-hexil- -adipinát	20	370,6	2,38	37,0	807	-67
di-1-etil-propil- -azelainát	15	328,5	2,10	25,8	429	-77
di-3-metil-butyl- -azelainát	19	328,5	2,20	24,5	286	-47
di-2-etil-hexil- -azelainát	23	412,5	3,06	52,0	1190	-77
di-1-etil-propil- -szebacinát	18	242,5	2,28	29,6	504	-18
di-3-metil-butyl- -szebacinát	20	342,5	2,51	28,9	-	-17
di-2-etil-hexil- -szebacinát	24	426,7	3,32	60,9	1410	-55
dietilftalát	-	222,2	1,73	31,4	-	-33
di-2-etil-hexil- -ftalát	-	390,5	4,36	36,7	-	-35
triethylénglikol- -di-2-etilhexanát	22	402,5	2,41	46,9	1890	-52
1,6-hexametilénglikol- -di-2-etilhexanát	20	370,6	2,35	-	1090	-62
1,10-dekametilénglikol- -di-2-etilhexanát	24	426,6	3,26	68,7	1850	-62
poliethylénglikol- -di-2-etilhexanát	-	-	3,07	71,2	3840	-62
1010 típusú ásvány- olaj (USA)	-	-	2,53	-	2600	-55

A 10. táblázatban különböző kereskedelmi elnevezés alatt kibocsátott néhány diésztér viszkozitás-hőfok összefüggését tüntettük fel [61]. A táblázat végén összehasonlítás céljából feltüntettük az USA-ban a reaktív hajtóművekhez ajánlott termék viszkozitását is. Az észterek jó kenési tulajdonsággal rendelkeznek. A molekulájukban található, aktív poláros csoportok miatt jól adszorbeálódnak és orientálódnak a fémes felületeken tartós kenőfilmet képezve, amely védi a súrlódó alkatrészeket a kopástól. A diésztereknek mint kenőanyagoknak általános hiányossága a viszonylag alacsony viszkozitási érték pozitív hőmérsékleteken [46]. A legelterjedtebb észterek viszkozitása 100°C-on 2,0-5,0 cSt értékek között mozog. A molekula szénláncának meghosszabbítása bizonyos mértékű viszkozitás növekedést okoz, ezzel egyidőben azonban észrevehetően romlanak a diészterek alacsony hőmérsékletű tulajdonságai. A viszkozitást nagy molekulásúlyú polimerekkel történő adagolással növelni lehet.

Polialkilénglikolok

Az utóbbi években a diészterek mellett igen elterjedtek az értékes tulajdonságokkal rendelkező polialkilénglikol bázisú szintetikus olajok [55, 57, 59, 63]. A polialkilénglikolok vagy egyszerűen poliglikolok a kétértékű alkoholok (glikolok) kondenzációjának termékei. Kémiai szerkezetük szerint ezek hosszú láncú poliéterek, molekulájuk két szabad hidroxilcsoportot tartalmaz. A poliglikol molekula lánchosszától és szerkezetétől függően a viszkozitás széles határok között változhat. A polipropilénglikolok dermedéspontja lényegesen alacsonyabb, mint a polietilénglikoloké, ami a polipropilénglikolok molekulájában levő oldalági metilcsoporttal magyarázható.

A poliglikolok minden arányban elegyednek vízzel, alkoholokkal és nem oldódnak szénhidrogénekben.

A poliglikolok végein található egy vagy két hidroxilcsoport éterezéssel át lehet alakítani a vegyületet kőolajtermékekben jól oldódó, vízben gyakorlatilag nem oldódó termékekké.

A poliglikolok és egyértékű alkoholok egymásra hatásával éterek állíthatók elő, monokarbonsavakkal történő reakció esetén viszont észterek. A polialkilénglikolok éterei és észterei igen értékes szintetikus kenőolajok. Az észtereknek és étereknek a kenési tulajdonságai jobbak, mint az eredeti polialkilénglikoloké, és így mint kenőolajok egyre nagyobb jelentőségre tesznek szert [56].

11. táblázat

Polialkilénglikol kenőolajok minőségi jellemzői

Minőségi jellemzők	DLB-B-SOBX	DLB-65B	DLB-100B	DLB-130BX	1010 típusú kőolaj alapú kenőolaj
Sűrűség 20°C g/cm ³	0,932	0,949	0,958	0,968	-
Viszkozitás cSt					
98,9°C	2,5	3,2	5,3	6,5	2,5
37,8°C	8,0	11,7	21,0	28,4	10,3
-40°C	905,0	1950,0	4850,0	13000,0	2600,0
Viszkozitási index	150	162	180	167	70
Lobbanáspont °C	177	193	215	252	149
Gyulladás- pont °C	-	218	233	280	-
Dermedéspont °C	-55	-55	-55	-55	-55

A polialkilénglikolok a diészterekhez viszonyítva lényegesen magasabb viszkozitás szinttel rendelkeznek, és egyúttal viszkozitási indexük is jobb. Murphy és Zisman [64] ismertetésükben 135-165 közötti átlagos viszkozitási indexről írnak, de szerintük egyes fajták elérik a 180-as értéket is.

Igen pozitív tulajdonsága a polietilénglikoloknak kis illékonyaságuk, valamint stabilitásuk a gyantás, lakkos, kormos, kokszos lerakódásokkal kapcsolatban. A kőolajoktól eltérően a polialkilénglikolok magas hőmérsékleten a levegő oxigénjével érintkezve gyakorlatilag nem polimerizálódnak és nem képeznek gyantás vegyületeket. Erélyes oxidáció körülményei között illékony és olajban jól oldódó vegyületek képződése közben bomlanak. Nagyobb ellenállást mutatnak a láng terjedésével szemben, mint a szénhidrogének. A 11. táblázat különféle összetételű polietilén-polipropilénglikol jellemzőbb tulajdonságait szemlélteti.

ÖSSZEFOGLALÁS

A közlemény első részében vizsgálat tárgyává tettük a heteroatomot nem tartalmazó kenőolaj molekulát mint a kenési tulajdonságok fontos hordozóját. Vizsgáltuk továbbá a molekulák szimmetriáját és aszimmetriáját, melyek jelentős befolyást gyakorolnak az anyagok kémiai tulajdonságaira. Ebből a nézőpontból vizsgáltuk a szerkezet változását oldalláncból való felépítés és gyűrűzáródás szempontjából. Magyarázatot igyekeztünk adni az alifás és gyűrűs szénhidrogének tulajdonságairól, az oxigéntartalmú szerves vegyületek, ezek komplex termékeinek tulajdonságairól. Végül a szerkezetváltozást összehasonlítottuk a kenési tulajdonságok változásaival.

SUMMARY

In the first part of the present paper the lubricating-oil molecule containing no heteroatoms has been investigated as an important carrier of the lubricating properties. Further also the symmetry and asymmetry of the molecules have been examined as factors affecting significantly the chemical properties of the substances. Structural changes were studied from the aspect of synthesis from the sidechain and of ring closure. It was tried to find explanations for the properties of the aliphatic and cyclic hydrocarbons, and for the properties of the oxygen-containing organic compounds as their complex products. Lastly, the structural changes have been compared with the alteration of the lubricating properties.

IRODALOM

1. Cines, M. R.: Physical Chemistry of the Hydrocarbons vol. I. Academic Press. N. Y. 1950. pp. 315-362.
2. Gorin, E., Walter, J., Eyring, H. J.: J. Amer. Chem. Soc. 61, 1878-86. (1939).
3. Koefoed, J.: Discuss. Faraday Soc. 15, 207-210 (1953).
4. Mescserjakov, A. P.: Dokl. Akad. Nauk. CCCP 128, 95-98 (1959).
5. Bunn, C. W.: Trans. Faraday Soc. 35, 482-91 (1939).
6. Shearer, H. M. M., Vand, V.: Acta Crystallogr. 2, 379-84 (1956).
7. Lennard-Jones, J., Pople, J. A.: Discuss. Faraday Soc. 10, 9-18 (1951).
8. Daniel, V.: Advan. Phys. 2, 450-94 (1953).
9. Pitzer, K. S.: J. Chem. Phys. 8, 711-20 (1940).
10. Aston, J. G.: Discuss. Faraday Soc. 10, 73-79 (1951).
11. Pitzer, K. S.: Discuss. Faraday Soc. 10, 66-73 (1951).
12. Woodward, A. E., Sauer, J. A.: Physics and Chemistry of the Organic Solid State. Vol. II. Fox et al., Interscience N. Y. (1965).
13. Vejnstein, B. K., Piusker, Z. G.: Dokl. Akad. Nauk CCCP 72, 53-56 (1950).

14. Warren, B. E.: Phys. Rev. 44, 969-73 (1933).
15. Bernal, J. B.: Trans. Faraday Soc. 33, 27-45 (1937).
16. Brown, G. H., Shaw, W. G.: Chem. Rev. 57, 1049-1157 (1957).
17. Kitaigorodskij, A. I., Muyukh, Ju. V.: Priroda 50, (3) 9-14 (1961).
18. Le Roux, J. H.: Appl. Chem. (London), 19, 209-12 (1969).
19. Timmermans, J. J.: Phys. Chem. Solic. 18, (1) 1-18 (1961).
20. Umstätter, H., Hansen-Dannewitz, I.: Kolloid Z. 110, 211-13 (1948).
21. Frenkel, J.: "Kinetic Theory of Liquids" Oxford Univ. Press. VY. p. 332 (1946).
22. Antonoff, G., Umanczy, A. stb.: Compt. Rend. 231 952-53 (1950).
23. Timmermans, J.: Compt. Rend. Reunion Ann. Amer. Comm. Termodyn. Union. Int. Phys. Paris, France, 1952.
24. Fodor Gábor: Szerves kémia I-II. Tankönyvkiadó, Budapest (1960).
25. McCullough, R. L., McMahon, P. E.: J. Phys. Chem. 69, (5) 1747-49 (1965).
26. Lempert Károly: Szerves kémia. Műszaki Könyvkiadó, Budapest (1976).
27. Ravenda, J.: Ropa a Uhlie. 12, (2) 38-45 (1962).
28. Pfeiffer, P.: Zur Kenntnis der Farblacke I. Ber. 44. 2653. (1911).
29. Pfeiffer, P.: Zur Theorie der Farblacke II. Ann. 398. 137. (1913).
30. Latimer, M., Rodebusk, W. H.: Polarity and Ionization from Standpoint of the Lewis Theory of Valence. J. A. C. S. 42. 1419 (1920).
31. Kunz, K.: Wasserstoffbindungen in Organischen Verbindungen. Angew. Chem. 52. 436 (1939).
32. Groggins, P. H.: Unit Process in Organic Synthesis. 5. kiadás 10. fej. Esterification. London, McGraw-Hill (1958).
33. Henecka, H.: Herstellung von Carbonsäureestern. Houben-Weyl: Methoden der Organischen Chemie 4. k. 8. 508 p. Stuttgart (Thieme) 1952.
34. Henecka, H.: Umwandlung von Carbonsäureestern. Houben-Weyl: Methoden der Org. Chemie. 4. k. 8. 628 p. Stuttgart, Thieme. (1952).
35. Henecka, H., Kurz, P.: Methoden zur Herstellung und Umwandlung von funktionellen N-Derivaten der Carboxyl-gruppe. Houben-Weyl: Methoden der Org. Chemie 4. k. 8. 653 p. Stuttgart, Thieme (1952).
36. Watson, H. B.: Esterification and Hydrolysis. Modern Theories of Organic Chemistry. 125 p. London. Oxford Univ. Press (1937).
37. Henecka, H.: Umwandlung von Carbonsäuren. Houben-Weyl: Methoden der Org. Chemie. 4. k. 8. 463 p. Stuttgart, Thieme (1952).
38. Reid, E. E.: Esterification. Ind. and Eng. Chem. 45. 1936 (1953).
39. Pavies, A. G., Kenyon, J.: Alkyl-Oxygen Heterolysis in Carboxylicesters and Related Compounds. Quart. Revs 9, 203 (1955).
40. Hickinbottom, W. J.: Special Reaktions of the Commoner Groups of Carboxilic Acids. Reactions of Organic Compounds, London.

41. Ralston, A. W.: The Structure and Physical Properties of the Fatty Acids. Willey N. Y. (1948).
42. Polányi M., Szabó, A. L.: The Mechanism of Hydrolysis. The Alkaline Hydrolysis of Amyl Acetate. Trans. Faraday Soc. 30, 508 (1934).
43. Roberts, I.: Catalysis in the Exchanges of Organic Compounds with Heavy-Oxygen Water. J. Chem. Phys. 6, 294. (1938).
44. Roberts, I.: Urey, H. C.: Esterification of Benzoic Acid with Methyl Alcohol by Use of Isotopic Oxygen. J. A. C. S. 60, 2391 (1948).
45. Day, I. N. E., Ingold, C. K.: Mechanism and Kinetics of Carboxylic Ester Hydrolysis and Carboxyl Esterification. Trans. Faraday Soc. 37, 686 (1941).
46. Papok, K. K., Szemenido, E. G.: Motor és reaktív olajok, folyadékok. Himija, Moszkva (1964).
47. Gunderson, R. C., Hart, A. W.: Synthetic Lubricants. Reinhold Publishing Co. (1962).
48. Duling, I. N., Griffith, J. Q., Stearns, R. S.: A New Synthetic Hydrocarbon Lubricant for Extreme Temperature Applications. Paper 65LC-1, ASLE-ASME, San Francisco (1965).
49. McHugh, K. L., Stark, L. R.: Properties of a New Class of Aromatic Ethers for Use as High Temperature Lubricants or Functional Fluids. Paper 65-LC-3. ASLE-ASME, San Francisco (1965).
50. Gumprecht, W. H.: PR 143-A New Class of High Temperature Fluids. Paper 65-LC-3, ASLE-ASME, San Francisco (1965).
51. Brown, E. D.: Methyl Alkyl Silicones. A New Class of Lubricants. Paper 65-LC-4, ASLE-ASME, San Francisco (1965).
52. Schiefer, H. M.: Trifluoropropyl Halophenyl Substituted Silicone Copolymers-A New Class of Wide Temperature Range Lubricants. Paper 65-LC-5, ASLE-ASME, San Francisco (1965).
53. Ottman, G., Lederle, H., Kober, E.: Polifluoroalkoxy Phosphonitriles. Jud. and Eng. Chem. Prod. Res. Dev. Vol. 5. No. 2. p. 202 (1966).
54. Zissman, W. A.: SAE Trans. 61, 309 (1953).
55. Cohen, Murphy, O'Rear, Ravner, Zissman: Ind. Eng. Chem. 45, 8. 1766-75 (1953).
56. Dincesz, A. I., Druzsinnina, A. V.: Szintetikuszkije szmazocsnue maszla. Gosztotehizdat. (1958).
57. Panov, U. V., Szobolev, Ju. Sz.: Maszla dlja gazoturbinnuh dvigatyelej. Gosztotehizdat. (1958).
58. Krein, Sz. E., Rozskov, I. V., Zarudnij, P. P.: Novue szmazocsuue maszla u priszadki. VINITI (1958).
59. Pauskin, Ja. M.: Himicseszkijszosztav i szvojsztva reaktivnüh topliv, izd. IZD.AN CCCP (1962).
60. Zorn, M.: Erdöl und Kohle 8, 6. 414-19 (1955).
61. Brid, E. M.: Ind. Eng. Chem. 39. 484 (1947).
62. Tinde, F. D.: J. Ind. Petrol. 34, 298 743. (1948).
63. Moreton, D. H.: Lubricat. Eng. 10, 12. (1950).
64. Murphy, C. M., Zissman, W. A.: Ind. Eng. Chem. 42 2415.

A Magyar Gyógyszerészeti Társaság 1987. évi rendezvénynaptára

MGYT Kórházi Gyógyszerészeti Szervezete

VI. Országos Kórházi Gyógyszerészeti Szimpózium

A gyógyszerkészítés és ellenőrzés új útjai

Zalaegerszeg, 1987. március 26—28.

Magyar, német és angol nyelven

Részvételi díj 600,— Ft

Rendezők: Dr. Mohr Tamás, OTKI Központi Gyógyszertár,

1389 Budapest, Pf. 112 és Dr. Mezei Géza, SZOTE Gyógyszertár, 6720 Szeged, Dóm tér 11

MGYT VI. Országos Gyógyszertörténeti Konferencia

Kecskemét, 1987. április (3 nap)

MGYT XIX. Gyógyszeranalitikai Továbbképző Kollokvium

Gyógyszeranalízis

Sárospatak, 1987. április 15—17.

Magyar nyelven

Részvételi díj 800,— Ft

Rendező: Dr. Szepesi Gábor, Kőbányai Gyógyszerárugyár, 1475 Budapest, Gyömrői u. 19.

XXII. Rozsnyay Mátyás Emlékverseny

Zalaegerszeg, 1987. május (3 nap)

MGYT Ifjú Gyógyszerészek IV. Országos Kollokviuma

Aktuális Gyógyszerészeti és szakmapolitikai problémák

Kaposvár, 1987. augusztus 27—28.

Részvételi díj 500,— Ft

Rendező: Dr. Matolcsy István, MGYT Somogy Megyei Szervezete

7400 Kaposvár, Nagygát u. 1.

MGYT Gyógyszerügyi Szervezési Konferencia

A gyógyszerügyi szervezéstudomány aktuális kérdései

Pécs, 1987. szeptember 20—23.

Magyar nyelven

Részvételi díj 1000,— Ft

Rendező: Dr. Kubinyi András, 1102 Budapest, Állomás u. 10.

Felvilágosítást nyújt a Magyar Gyógyszerészeti Társaság Titkársága.

Postacíme 1092 Budapest, Högyes E. u. 4., telefonszáma 181—573.

A kiadásért felelős az Akadémiai Kiadó és Nyomda főigazgatója

Műszaki szerkesztő: Sándor István

Terjedelem: 19,95 (A/5) ív

87.15692 Akadémiai Kiadó és Nyomda, Budapest. — Felelős vezető: Hazai György

СОДЕРЖАНИЕ

Вступительный доклад

<i>Бардош Т.</i> : Антиметаболиты, антителиматы, дуальные антагонисты: селективное пред- пятствие синтеза ДНК в химиотерапии рака	1
--	---

Доклады

<i>Сабадвари Ф.</i> : Карой Тан и его эпоха (Ознаменование по случаю 150-ой годовщины со дня рождения)	29
<i>Воронков М. Г., Казимировская В. Б., Мансурова Л. А., Нефёдова Т. В., Бахарева Е. В.</i> <i>Агеева Л. А., Хенчеи П., Надь Й.</i> : Биологическая активность 1-арокси-силатранов и 1-арил-сила-тран-3-онов	37
<i>Ванчоне-Смерчани И.</i> : Органические полимеры, содержащие ионы металла	47
<i>Бургер К., Вертеш А.</i> : Капиллярная спектроскопия Мёсбауера — Изучение жидкостей, связанных в носителе »жаждущего стекла«	61

Обзоры

<i>Стедман Г.</i> : Механизм неорганических химических реакций азотной кислоты	73
<i>Пайи Дь.</i> : Перспективы новой угольной технологии в промышленности	95
<i>Корани Т., Пал З.</i> : Гидродеазотирование	127
<i>Сепеш Л.</i> : Методы коинциденции с двумя параметрами в электронной спектроскопии	157
<i>Берзсени И.</i> : Молекулярная структура и смазочная способность	181

CONTENTS

Inaugural lecture

<i>Bárdos, T.</i> : Antimetabolites, antitemplates, dual antagonists: selective inhibition of the DNS synthesis in the chemotherapy of cancer	1
--	---

Lectures

<i>Szabadváry, F.</i> : Károly Than and his age (Commemoration on the 150th anniversary of his birth)	29
<i>Voronkov, M. G., Kazimirovskaya, V. B., Mansurava, M. A., Mefyodova, T. V., Baharyeva, Ye. V., Ageyeva, L. A., Hencsei, P., Nagy, J.</i> : Biological activity of 1-aroxy-silatrane and 1-aryl-silatrane-3-ones	37
<i>Vancsó-Szmercsányi, I.</i> : Organic polymers containing metal ions	47
<i>Burger, K., Vértes, A.</i> : Capillary Mössbauer spectroscopy — Investigation of liquids bound in a „Thirsty Glass” container (carrier)	61

Reviews

<i>Stedman, G.</i> : The mechanism of inorganic reactions of nitrous acid	73
<i>Pályi, Gy.</i> : Prospects of the novel coal technology of the big industry	95
<i>Korányi, T., Pál, Z.</i> : Hydrodenitrification	127
<i>Szepes, L.</i> : Coincidence methods with two parameters in the electronic spectroscopy	157
<i>Börzsönyi, I.</i> : Molecular structure and lubricity	181

TARTALOMJEGYZÉK

Székfoglaló előadás

<i>Bárdos Tamás</i> : Antimetabolitok, antitemplátok, duális antagonisták: a DNS szintézis szelektív gátlása a rák kemoterápiájában	1
---	---

Előadások

<i>Szabadváry F.</i> : Than Károly és kora (Megemlékezés a születés 150. évfordulója alkalmából)	29
<i>Voronkov, M. G., Kazimirovszkaja, V. B., Manszurova, L. A., Nyeffjodova, T. V., Baharjeva, Je. V., Agejeva, L. A., Hencsei P., Nagy J.</i> : 1-aroxi-szilatránok és 1-aril-szilatrán-3-onok biológiai aktivitása	37
<i>Vancsóné-Szmercsányi I.</i> : Fémiomokat tartalmazó szerves polimerek	47
<i>Burger K., Vértes A.</i> : Kapilláris Mössbauer spektroszkópia — „Szomjas üveg” hordozóban kötött folyadékok vizsgálata	61

Összefoglaló értekezések

<i>Stedman, G.</i> : A salétromsav szervesetlen kémiai reakcióinak mechanizmusa	73
<i>Pályi Gy.</i> : Az új nagyipari széntekológia kilátásai	95
<i>Korányi T., Paál Z.</i> : Hidrodenitrogénezés	127
<i>Szepes L.</i> : Kétparaméteres koincidencia módszerek az elektronspektroszkópiában	157
<i>Börzsönyi I.</i> : Molekulaszerkezet és kenőképesség	181